



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JANY HELLEN FERREIRA DE JESUS

**USO DE BIOCARVÕES E SUAS BIOMASSAS PRECURSORAS
PARA REMEDIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS EM ÁGUA**

***USE OF BIOCHAR AND IT'S PRECURSOR BIOMASS FOR
REMEDIATION POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON IN
WATER***





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JANY HELLEN FERREIRA DE JESUS

**USO DE BIOCARVÕES E SUAS BIOMASSAS PRECURSORAS
PARA REMEDIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS EM ÁGUA**

Dissertação de mestrado apresentado
ao Programa de Pós-Graduação em
Química, da Universidade Federal de
Sergipe, para a obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Luciane Pimenta Cruz Romão

***Use of biochar and it's precursor biomass for remediation
polycyclic aromatic hydrocarbon in water***

*Master dissertation presented to the
Graduate Programm in Chemistry of
the Federal University of Sergipe to
obtain MSc in Chemistry*



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

J58u Jesus, Jany Hellen Ferreira de
Uso de biocarvão e suas biomassas precursoras para
remediação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em água /
Jany Hellen Ferreira de Jesus ; orientador Luciane Pimenta Cruz
Romão. - São Cristóvão, 2016.
67 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de
Sergipe, 2016.

1. Biomassa. 2. Biocarvão. 3. Adsorção. 4. Hidrocarbonetos
policíclicos aromáticos. 5. Água I. Romão, Luciane Pimenta Cruz,
Orient. II. Título.

CDU 544.723



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SERGIPE

Programa de Pós-graduação em
Química - PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação
de Mestrado de Jany Hellen Ferreira de Jesus
apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal de Sergipe em
24/02/2016.

Prof.ª Dr.ª Luciane Pimenta da Cruz Romão
Departamento de Química-UFS

Dr.ª Grazielle da Costa Cunha
Departamento de Química-UFS

Prof. Dr. Marcelo da Rosa Alexandre
Departamento de Química-UFS

Prof.ª Dr.ª Deborah Pinheiro Dick
Instituto de Química - UFRGS

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Helena e Jailton, minha base, por todo apoio oferecido durante toda a vida. O amor de vocês foi fundamental para que eu me tornasse o que sou hoje.

À toda minha família, em especial aos irmãos Alex e Adriano, pelo companheirismo. Fico feliz por poder contar com vocês sempre! À todos os tios e primos, em especial a Eló, que além de tia, contribuiu na minha alfabetização.

À Luciane, minha orientadora, pela oportunidade de desenvolvimento da pesquisa. Obrigada por acreditar em meu potencial e por todo aprendizado e confiança transmitida nesses anos junto ao grupo. Obrigada também pela paciência. À grazy, pela orientação. Seus ensinamentos foram essenciais para o desenvolvimento desse trabalho. Ao professor Mangrich, pela disponibilidade dos biocarvões utilizados nesse trabalho.

Aos membros da banca, tanto de qualificação quanto de defesa, pela disponibilidade e contribuições para o trabalho, em especial ao professor Marcelo, que esteve sempre disponível desde a banca de TCC. À todos os professores do PPGQ, por todos os ensinamentos transmitidos.

E o que seria da vida sem os amigos? Começo pelos amigos que a vida me deu: em especial à Joyce, Yasmim, Baby, Bete, Ingridy, Anizia, Natália e Herbert. Sei que posso sempre contar com vocês.

Aos que fiz durante a graduação, Marília, Hélio, Yacco e Luan, o curso não teria sido tão legal sem vocês! Aos amigos do LEMON, Bruno, Bruna, Tassya, Daiane, Anuska, Íris, Vinicius e agregados, Nicaellen, Ruyane, Fabricio, Thigna, Valéria. É ótimo tomar um café com vocês. Agradeço também à todos os amigos e professores do IFS pelo convívio e por todo conhecimento passado.

À CAPES pelo financiamento do projeto e bolsa de estudo.

Enfim, a todos que fizeram parte dessa jornada. Muito Obrigada!

“Para conseguir o que quer,
você deve olhar além do que você vê”

(*O Rei Leão 3*)

RESUMO

Em virtude do aumento na demanda por água doce, surge o interesse por novos materiais adsorventes que possam ser utilizados na remediação de águas contaminadas. Diante disso, este trabalho descreve a avaliação de biomassas e seus biocarvões, como adsorventes na remediação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em água. Os biocarvões (BBC e BCL) foram obtidos a partir da pirólise das biomassas bagaço de coco (BC) e casca de laranja (CL). A partir da espectroscopia de infravermelho foi possível observar que alguns grupos funcionais das biomassas se mantêm após procedimento de pirólise a 350°C. Uma maior área superficial, tamanho e volume dos poros foram observados para os biocarvões em relação as suas biomassas precursoras, devido ao tratamento térmico sofrido, confirmados pela microscopia eletrônica de varredura. A análise termogravimétrica mostrou que os biocarvões apresentam uma maior estabilidade térmica em relação as biomassas. A difração de raios X indicou a presença de cloreto de potássio no BC e BBC. A análise elementar indicou a formação de um material mais aromático, com a diminuição na razão H/C nos biocarvões. Os ensaios de adsorção foram realizados com avaliação do tempo de contato e efeito da concentração inicial na remoção do Benzo(a)Antraceno, Benzo(b)Fluoranteno, Benzo(k)Fluoranteno, Benzo(a)Pireno e Dibenzo(ah)Antraceno individualmente, e em solução mista, onde a identificação e quantificação desses compostos foram feitas por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência. Os ensaios de adsorção evidenciaram que não existe grande diferença na quantidade adsorvida dos HPAs entre o BC e o BBC, mas um aumento foi observada entre o CL e o BCL. É possível observar também que não ocorreu competição dos HPAs pelos sítios dos adsorventes. O sistema melhor se adaptou ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e modelo de adsorção de Freundlich. O provável mecanismo de adsorção envolveu a interação π - π de grupos semelhantes entre o adsorvato e o adsorvente, onde deve ser considerado também o efeito hidrofóbico. Foi possível também a dessorção dos HPAs da superfície dos adsorventes através da extração por ultrassom e mais dois ciclos de reutilização dos mesmos foram testados. O método proposto foi

eficiente também na adsorção com amostra real, removendo de 86,29 a 8,12% para o BC; 90,94 a 86,99% para o BBC; 76,36 a 32,18 % para o CL e 85,32 a 40,12% para o BCL. Com isso, o estudo demonstrou o potencial desses adsorventes na remoção de HPA em águas.

Palavras-Chave: Biomassa. Biocarvão. Adsorvente. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. Água.

ABSTRACT

The increasing demand for fresh water has stimulated interest in new adsorbent materials suitable for use in the remediation of contaminated waters. This work evaluates different biomasses and their biochar for use as adsorbents for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from water. Biochar (BBC and BCL) were obtained by the pyrolysis of coconut bagasse (BC) and orange peel (CL). The use of infrared spectroscopy analysis revealed that some of the functional groups of the biomasses were retained after pyrolysis at 350 °C. The heat treatment resulted in greater surface area, pore size, and pore volume of the biochar, compared to the precursor biomasses, as confirmed by scanning electron microscopy. Thermogravimetric analysis showed that the biochar presented higher thermal stability than the original biomasses. X-ray diffraction analysis identified the presence of potassium chloride in BC and BBC, while elemental analysis revealed increased aromaticity of the biochar, reflected in smaller H/C ratios. Adsorption assays were performed to evaluate the effects of contact time and initial concentration for the removal of benzo(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, and dibenzo(a,h)anthracene, individually and in a mixed solution. Identification and quantification of the compounds employed high performance liquid chromatography with fluorescence detection. The adsorption assays showed that there were no substantial differences in the amounts of the PAHs adsorbed by BC and BBC, while a increase was found for BCL, compared to CL. It was also verified that there was no competition between the PAHs for the adsorption sites of the materials. The adsorption could be best described by pseudo-second order kinetics and the Freundlich adsorption model. The adsorption mechanism probably involved π - π interactions of similar groups of the adsorbate and adsorbent, together with hydrophobic effects. The PAH could be desorbed from the adsorbents using ultrasonic extraction, and two further reuse cycles were tested. The proposed method provided efficient adsorption using a real sample, with removal rates from 86.29 to 8.12% (BC), 90.94 to 86.99% (BBC), 76.36 to 32.18% (CL), and 85.32 to 40.12% (BCL). The findings demonstrated the potential of these adsorbents for use in the removal of PAH from water.

Keywords: Biomass. Biochar. Adsorbent. Polycyclic aromatic hydrocarbons.
Water.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	2
1.2 Adsorção	6
1.3 Biomassas	9
1.3.1 Casca de laranja	10
1.3.2 Bagaço de coco	11
1.4 Biocarvão	12
2. OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo geral	14
2.2 Objetivos específicos	14
3. MATERIAIS E MÉTODOS	15
3.1 Obtenção e preparo das amostras	15
3.1.1 Casca de laranja (CL)	15
3.1.2 Bagaço de coco (BC)	15
3.1.3 Biocarvão	15
3.2 Caracterizações das amostras	15
3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho	15
3.2.2 Área superficial	15
3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	16
3.2.4 Análise termogravimétrica	16
3.2.5 Difração de raios X	16
3.2.6 Análise elementar	16
3.3 Padrões analíticos e reagentes químicos	17
3.4 Preparo das soluções estoque dos HPA	17
3.5 Condições cromatográficas de análise	17
3.6 Estudo de remoção	18
3.7 Estudo de dessorção	19
3.8 Reutilização dos adsorventes	20
3.9 Aplicação em amostra real	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
4.1 Caracterização das biomassas e biocarvões	21
4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho	21
4.1.2 Área superficial	23
4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	24
4.1.4 Análise termogravimétrica	26
4.1.5 Difração de raios X	29
4.1.6 Análise elementar	29
4.2 Análises cromatográficas	31
4.3 Estudo de remoção	34
4.3.1 Modelos cinéticos	41
4.3.2 Modelos de adsorção	45
4.4 Estudo de dessorção	48
4.5 Reutilização dos adsorventes	49
4.6 Aplicação em amostra real	52
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	55
6. PROPOSTAS FUTURAS	56
7. REFERÊNCIAS	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de formação de HPA por pirólise (Adaptado de Lopes e Andrade, 1996 [17])	3
Figura 2: 16 HPA prioritários em estudos ambientais de acordo com a (USEPA, 1986) [18].....	4
Figura 3: Esquema do processo de adsorção (Adaptado de Lyubchik <i>et al.</i> , 2011 [29])	7
Figura 4: Esquema da conversão de biomassas em biocarvão, bio-óleo e bio gás (Adaptado de Mohn <i>et al.</i> , 2014 [59]).....	13
Figura 5: Espectro de Infravermelho do BC e do BBC.....	22
Figura 6: Espectro de Infravermelho da CL e do BCL.....	23
Figura 7: Microscopia Eletrônica de Varredura do: (a) BC x100 (b) BBC x100 (c) BC x500 (d) BBC x500	25
Figura 8: Microscopia Eletrônica de Varredura do: (a) CL x100 (b) BCL x100 (c) CL x500 (d) BCL x500	26
Figura 9: Curvas termogravimétricas do (a) BC e (b) BBC.....	27
Figura 10: Curvas Termogravimétricas do (a) CL e (b) BCL	28
Figura 11: Sobreposição dos difratogramas do (a) BC, BBC e padrão de KCl (Coll.Code: 18014) e (b) CL e BCL	29
Figura 12: Cromatograma do (a) BaA (b) BbF (c) BkF (d) BaP (e) DahA.....	32
Figura 13: Cromatograma da solução mista de HPA	34
Figura 14: Efeito do tempo de contato na adsorção dos HPA, individualmente, em (a) BC e (b) BBC (Condições: 50 mg de adsorvente, 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de HPA e 25°C).....	35
Figura 15: Efeito do tempo de contato na adsorção dos HPA, individualmente, em (a) CL e (b) BCL (Condições: 50 mg de adsorvente, 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de HPA e 25°C)	36
Figura 16: Efeito do tempo de contato na adsorção dos HPAs, em solução mista, em (a) BC e (b) BBC (Condições: 50 mg de adsorvente, 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada HPA e 25°C).....	38
Figura 17: Efeito do tempo de contato na adsorção dos HPAs, em solução mista, em (a) CL e (b) BCL (Condições: 50 mg de adsorvente, 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada HPA e 25°C).....	39
Figura 18: Modelo de pseudo-primeira ordem para adsorção da solução mista de HPA em (a) BC e (b) BBC.....	42
Figura 19: Modelo de pseudo-primeira ordem para adsorção da solução mista de HPA em (a) CL e (b) BCL.....	42
Figura 21: Modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção da solução mista de HPA em (a) CL e (b) BCL	43
Figura 20: Modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção da solução mista de HPA em (a) BC e (b) BBC	43
Figura 22: Isoterma de adsorção de Langmuir para (a) BC, (b) BBC, (c) CL e (d) BCL.....	45
Figura 23: Isoterma de adsorção de Freundlich para (a) BC, (b) BBC, (c) CL e (d) BCL.....	46
Figura 24: Comparação da remoção dos HPA nos adsorventes após três ciclos de adsorção	51
Figura 25: Cromatograma da água do mar antes e após enriquecimento com a solução mista de HPA	52

Figura 26: Cromatograma da água do rio antes e após enriquecimento com a solução mista de HPA	53
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas dos principais HPA segundo a USEPA (Adaptado de Latimer e Zheng, 1992 [20]).	4
Tabela 2: Programação da fase móvel no modo gradiente para análise da solução mista de HPA.	18
Tabela 3: Área superficial, tamanho e volume dos poros para o BC, BBC, CL e BCL.	24
Tabela 4: Composição elementar dos biocarvões e suas biomassas precursoras	30
Tabela 5: HPA e seus respectivos tempos de retenção	33
Tabela 6: Curvas de calibração para os HPA, determinados individualmente, e seus respectivos coeficientes de correlação	33
Tabela 7: Tempo de retenção dos HPA para análise da solução mista.	34
Tabela 8: Curvas de calibração para os HPA, em solução mista, e seus respectivos coeficientes de correlação (r)	34
Tabela 9: Comparação entre os valores de tempo de equilíbrio, capacidade de adsorção e remoção dos HPA, individualmente, em BC e BBC.	36
Tabela 10: Comparação entre os valores de tempo de equilíbrio, capacidade de adsorção e remoção dos HPA, individualmente, em CL e BCL	37
Tabela 11: Comparação entre os valores de tempo de equilíbrio, capacidade de adsorção e remoção dos HPAs, em solução mista, em BC e BBC.	38
Tabela 12: Comparação entre os valores de tempo de equilíbrio, capacidade de adsorção e remoção dos HPAs, em solução mista, em CL e BCL.	39
Tabela 13: Comparação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a adsorção dos HPA no BC, BBC, CL e BCL	44
Tabela 14: Comparação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para a adsorção dos HPA no BC, BBC, CL e BCL	44
Tabela 15: Dados de adsorção do modelo de Langmuir para BC, BBC, CL e BCL	47
Tabela 16: Dados de adsorção do modelo de Freundlich para BC, BBC, CL e BCL	47
Tabela 17: Otimização do solvente de extração para dessorção dos HPA	48
Tabela 18: Otimização dos tempo de extração para dessorção dos HPA	48
Tabela 19: Porcentagem de dessorção dos HPA nos adsorventes em estudo	49
Tabela 20: Quantidade adsorvida e remoção dos HPA com a reutilização dos adsorventes (2º ciclo)	50
Tabela 21: Quantidade adsorvida e remoção dos HPA com a reutilização dos adsorventes (3º ciclo)	50
Tabela 22: Quantidade adsorvida e remoção dos HPA em amostra real enriquecida (água de mar)	53
Tabela 23: Quantidade adsorvida e remoção dos HPA em amostra real enriquecida (água de rio)	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry

BaA – Benzo(a)antraceno

BaP – Benzo(a)pireno

BBC – Biocarvão de bagaço de coco

BbF – Benzo(b)fluoranteno

BC – Bagaço de coco

BCL – Biocarvão de casca de laranja

BkF – Benzo(k)fluoranteno

CL – Casca de laranja

DahA – Dibenzo(a,h)antraceno

EPA – Agência de Proteção Ambiental

FAO - Food And Agriculture Organization

H – Constante de Henry

HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IBI - International Biochar Initiative

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database

IP – Indeno(1,2,3-cd)pireno

K_{oa} – Coeficiente de partição (octanol/água)

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Min - Minutos

MM – Massa molar

PV – Pressão de vapor

S – Solubilidade

1. INTRODUÇÃO

A demanda por água doce está aumentando, mas uma variedade de fatores, incluindo o crescimento populacional e consequente aumento das atividades industriais vêm contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente no que diz respeito a contaminação das águas superficiais e subterrâneas, tornando a sua disponibilidade para o futuro incerta [1, 2]. Entre as classes de compostos orgânicos poluentes, pode-se destacar os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos constituem uma família de compostos caracterizada por possuírem 2 ou mais anéis aromáticos condensados [3, 4]. HPA são contaminantes ambientais persistentes, os quais ocorrem naturalmente em combustíveis fósseis e são um subproduto gerado durante a queima incompleta de hidrocarbonetos e outras matérias orgânicas, como o carvão, petróleo e biomassa [3, 5, 6].

HPA podem introduzir-se no ambiente proveniente de diferentes fontes, incluindo gases de combustão, esgoto e drenagem de água da indústria de petróleo [5] como também podem introduzir-se em águas superficiais através de descargas provenientes de estabelecimentos industriais e estações de tratamento de águas residuais [7]. Em virtude da sua persistência química e natureza semi-volátil eles podem ser transportados a longa distância no ar e água e são de difícil biodegradação [5].

Com a preocupação da preservação do meio ambiente e da saúde humana, uma grande variedade de processos físico-químicos e biológicos tem sido utilizada em pesquisas para a remoção de poluentes na água com a finalidade de restaurar a qualidade dessas águas utilizando métodos que sejam mais eficientes, econômicos e que causem menor impacto ambiental, dentre eles a adsorção em carvão [8]. O carvão ativado comercial tem sido o adsorvente mais utilizado para a remoção de compostos orgânicos poluentes em água, mas a sua utilização generalizada é restrita por conta dos elevados custos associados [9].

A adsorção é um dos procedimentos mais versáteis e efetivos na remoção de contaminantes e quando utilizados adsorventes de baixo custo e até

mesmo resíduos industriais, torna-se uma alternativa economicamente e ambientalmente viável [10].

Uma outra alternativa para adsorção de contaminantes, tanto orgânicos como inorgânicos, é o biocarvão [11]. Lehmann e Joseph, 2009, [12] definiram biocarvão como produto rico em carbono obtido pela decomposição térmica da biomassa, sob condições limitadas de oxigênio (O_2), e à temperaturas relativamente baixas ($<700^\circ C$). Em virtude da sua grande área superficial, e fração não carbonizada, o biocarvão se mostra um adsorvente muito eficaz para remoção de contaminantes de solo e água [11, 13]. Vários tipos de biomassas de baixo custo estão disponíveis como materiais precursores para o preparo de biocarvões, por exemplo, lascas de madeira, esterco animal e resíduos de colheitas como casca de arroz, cascas de frutas e sabugo de milho [9, 11].

Além dos benefícios do uso de biomassas e biocarvões como adsorventes, pode-se destacar também o aproveitamento de resíduos e consequentemente a agregação de valores a esses produtos, contribuindo assim para o desenvolvimento sustentável e à química verde. Assim, o presente trabalho busca avaliar o uso de biocarvões e suas biomassas precursoras para aplicação na remediação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em água.

1.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

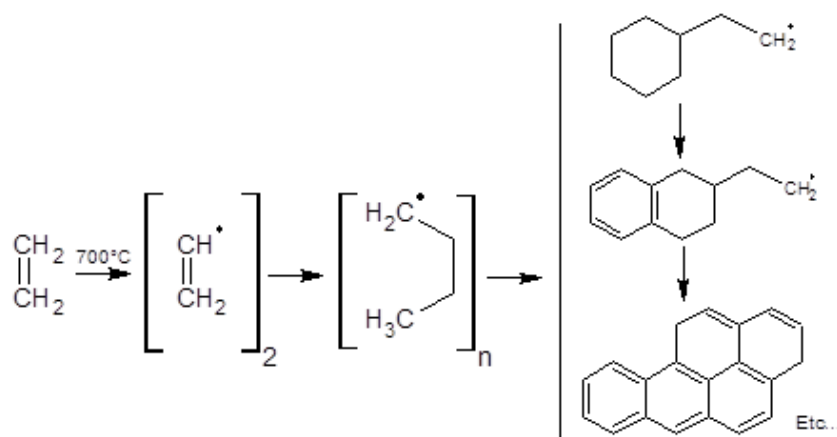
Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são uma classe de poluentes orgânicos persistentes (POPs) constituída por substâncias que contêm dois ou mais anéis aromáticos fundidos de átomos de carbono e hidrogênio [14]. Segundo a *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* [7] existem mais de 100 diferentes HPA. Os HPA encontrados em ambientes aquáticos podem ser classificados quanto à sua origem como pirogênicas, petrogênicas e diagenéticas [15]:

- HPA de fonte pirogênicas são formados a partir da combustão rápida de matéria orgânica em altas temperaturas.
- HPA de fonte petrogênica são criados a temperaturas relativamente baixas mas em escalas de tempo geológica, estando presente no petróleo e em outros combustíveis fósseis.

- HPA de fontes diagenéticas referem-se a HPA formados a partir de precursores biogênicos, como plantas e terpenos.

Apesar de serem formados naturalmente pela baixa temperatura e reações de alta pressão da matéria orgânica natural, a grande parte desses compostos são formados pela combustão incompleta de madeira, carvão, petróleo, gás, lixo ou outras substâncias orgânicas e produtos de petróleo [7, 14]. A formação desses compostos é favorecida pela queima da matéria orgânica em temperaturas variando de 500 a 900°C, principalmente acima de 700°C [16]. O esquema mecanístico aceito para formação de HPA envolve a polimerização via radicais livres, em várias etapas, até a formação de núcleos aromáticos condensados (Figura 1) [17].

Figura 1: Esquema de formação de HPA por pirólise (Adaptado de Lopes e Andrade, 1996 [17])

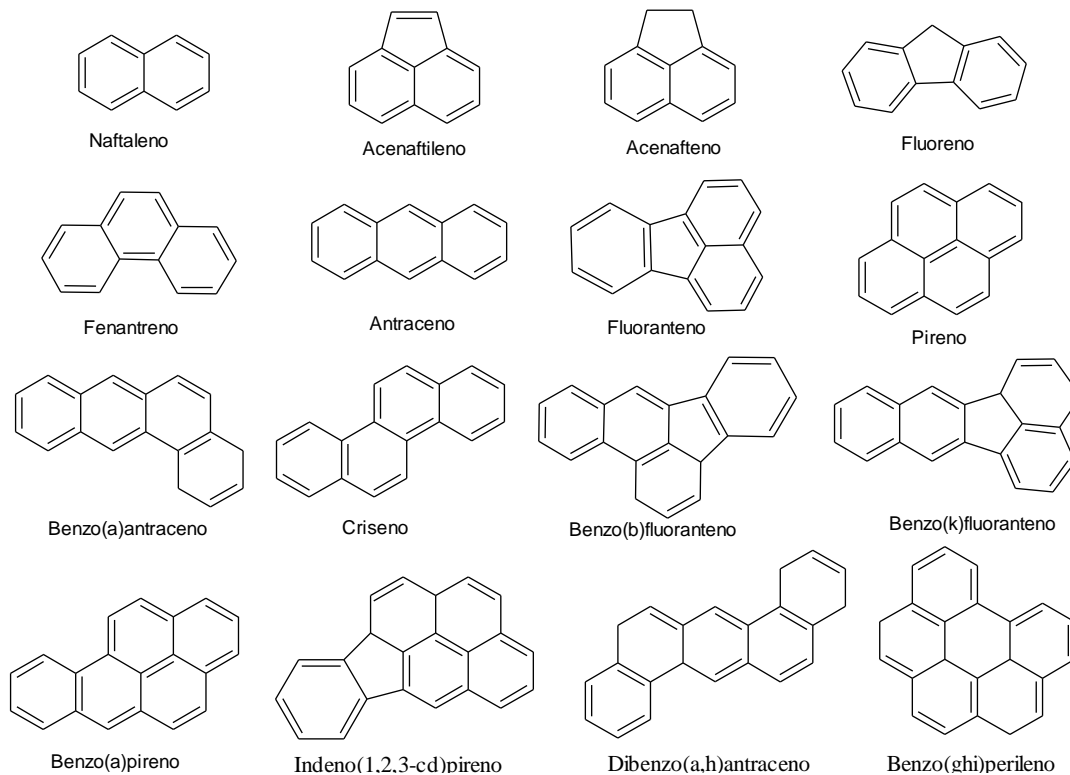


De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1986) [18] 16 HPA (tabela 1) são considerados importantes no monitoramento ambiental de poluentes orgânicos prioritários: Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Indeno(1,2,3-cd)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno e Benzo(ghi)perileno. Devido à sua estrutura (Figura 2) termicamente estável, HPAs geralmente exibem um alto ponto de fusão e ebulição e uma baixa pressão de vapor [19].

Tabela 1: Propriedades físico-químicas dos principais HPA segundo a USEPA (Adaptado de Latimer e Zheng, 1992 [20]).

HPAs	MM (g mol ⁻¹)	PF (°C)	PE (°C)	S (mg L ⁻¹)	PV (Pa)	Log K _{oa}
Naftaleno	128	80,5	218	31	10,4	3,37
Acenaftileno	150	92	270	16,1	0,9	4,00
Acenafteno	154	96,2	277	3,8	0,3	3,92
Fluoreno	166	116	295	1,9	0,09	4,18
Fenantreno	178	101	339	1,1	0,02	4,57
Antraceno	178	216	340	0,045	0,001	4,54
Fluoranteno	202	111	375	0,26	0,00123	5,22
Pireno	202	156	360	0,132	0,0006	5,18
Benz[a]antraceno	228	160	435	0,011	0,011	5,91
Criseno	228	255	448	-	-	5,86
Benz[b]fluoranteno	252	168	481	0,0015	0,00015	5,80
Benz[k]fluoranteno	252	217	481	0,0008	0,0008	6,00
Benzo[a]pireno	252	175	495	0,0038	0,0038	6,04
Indeno[1,2,3-cd]pireno	278	-	-	-	-	-
Dibenzo[a,h]antraceno	278	267	524	0,0006	0,0006	6,75
Benzo[g,h,i]perileno	268	277	-	0,00026	0,00026	6,50

Figura 2: 16 HPA prioritários em estudos ambientais de acordo com a (USEPA, 1986) [18]



No Brasil, a resolução N° 357, de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) [21], estabelece os valores máximos permitidos

para o Benzo(a)antraceno, Benzo(a)pireno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Criseno, Dibenzo(a,h)antraceno e Indeno(1,2,3-cd)pireno de $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ para as águas doces de classe 1, que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento simplificado. Já para águas salinas de classe I, para corpos de água onde haja pesca ou cultivo de organismos para fins de consumo intensivo, o valor máximo permitido é de $0,018 \mu\text{g L}^{-1}$.

Alguns destes compostos são importantes ambientalmente porque eles são ou pode tornar-se cancerígenos ou mutagênicos [20, 22], e portanto, a sua disseminação no ambiente e potencial riscos para a saúde humana têm sido o foco de muita atenção [23].

Apesar de suas fontes em regiões urbanas/zonas industriais, os HPA podem ocorrer em concentrações relativamente elevadas em áreas rurais e remotas, por conta da sua capacidade de ser transportados por longas distâncias como gases ou aerossóis, e a sua resistência à degradação. Assim, as emissões de HPA em centros urbanos/industriais podem afetar significativamente as águas costeiras e as águas superficiais [23].

A característica de fluorescência intensa de muitos HPA tem sido utilizada amplamente para a sua identificação e quantificação em diversos materiais [24]. Gómez *et al.*, 2008, [25] desenvolveram um método simples, rápido e de baixo custo para o monitoramento de rotina destes poluentes em ambientes aquáticos com base na sua extração com ácido decanóico, e determinação por cromatografia líquida e detector de fluorescência. Witt, 1995, [26] investigou, entre 1992 e 1994, a distribuição de 15 HPA em água do mar e em sedimentos do Mar Báltico, utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência e detector de fluorescência, observando elevadas concentrações nas zonas costeiras, indicando poluição mais elevada por conta dos resíduos industriais.

Diante disso, a poluição da água por compostos orgânicos, incluindo HPA, tem causado considerável preocupação no mundo científico. Córregos, rios, lagos e lagoas são frequentemente utilizados para o abastecimento de água potável e a contaminação desses ambientes é indesejável [23]. A adsorção em carvão ativado é o tratamento físico-químico mais popular para a remoção de

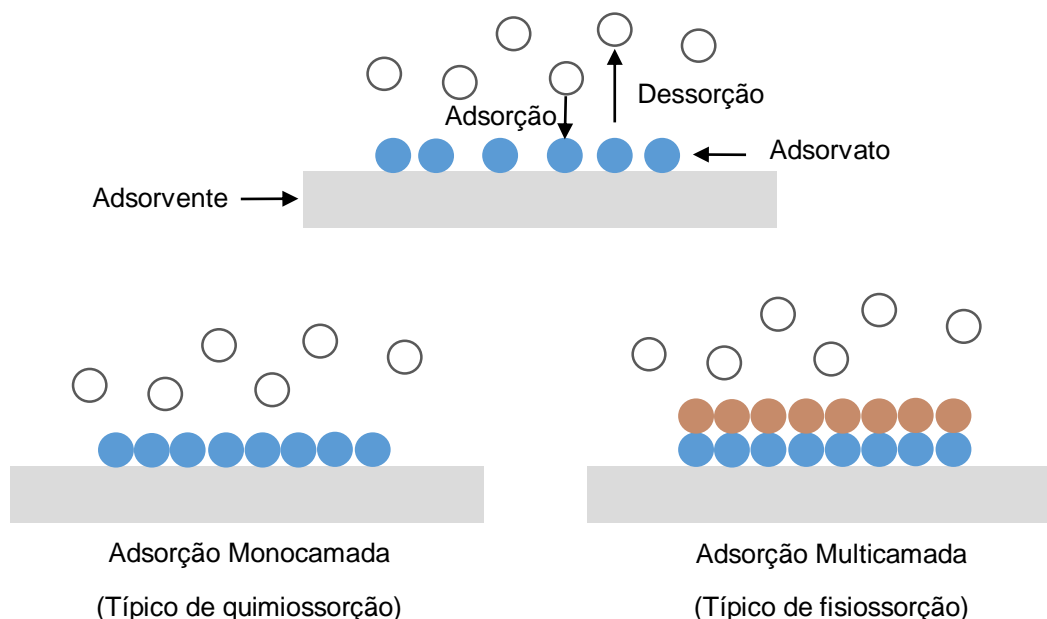
compostos orgânicos dissolvidos, mas sua utilização é restrita devido à elevados custos associados [9, 26], como a etapa de ativação e as altas condições de temperatura e pressão utilizadas para sua produção. Assim sendo, é de extrema importância o desenvolvimento de materiais adsorventes de baixo custo para remoção desses poluentes em água.

1.2 Adsorção

A adsorção ocorre sempre que uma superfície sólida é exposta a um gás ou um líquido, ou seja, é definida como o enriquecimento de material ou acréscimo da densidade do fluido na vizinhança de uma interface. A adsorção é provocada pelas interações entre o sólido e as moléculas na fase fluida. Existem dois tipos adsorção (Figura 3) [27, 28]:

- A adsorção física (ou fisiossorção), onde nenhuma troca de elétrons é observada; em vez disso, atrações intermoleculares entre os locais de energia favoráveis ocorrem e são, portanto, independente das propriedades eletrônicas das moléculas envolvidas. O adsorvato é mantido à superfície por forças relativamente fracas (Van der Waals), comparadas à forças de condensação, e podem ser formadas múltiplas camadas.
- A adsorção química (ou quimiossorção) envolve uma troca de elétrons entre os sítios de adsorção e as moléculas de soluto, e como resultado uma ligação química é formada. A quimiossorção é caracterizada por energias de interação entre a superfície e adsorvato comparáveis à força de ligações químicas, e é, conseqüentemente, muito mais forte e muito mais estável que a fisiossorção. Geralmente, apenas uma única camada molecular pode ser adsorvida.

Figura 3: Esquema do processo de adsorção (Adaptado de Lyubchik *et al.*, 2011 [29])



No equilíbrio, existe uma relação entre a concentração de soluto em solução e a quantidade adsorvida (isto é, a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente). As concentrações no equilíbrio é em função da temperatura, portanto, a relação de equilíbrio de adsorção a uma dada temperatura é chamada isoterma de adsorção [27, 30]. Isotermas de adsorção são utilizadas para compreender o mecanismo e quantificar a distribuição do adsorvato entre a fase líquida e fase sólida (adsorvente) no equilíbrio durante o processo de adsorção. Os modelos mais comumente utilizados para sua interpretação são os de Langmuir e Freundlich [30, 31].

A isoterma de Langmuir está entre as isotermas mais utilizados para a descrever o equilíbrio de adsorção. Esta isoterma tem como base três suposições: a adsorção é limitada a uma cobertura monocamada, todos os sítios de superfície são iguais e só pode acomodar um átomo adsorvido e a capacidade de uma molécula de ser adsorvida num dado local é independente da ocupação dos sítios vizinhos. A equação de Langmuir pode ser escrita na seguinte forma (Equação 1) [30], onde C_e é a concentração no equilíbrio, q_e é a quantidade

adsorvida no equilíbrio e $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade de adsorção máxima e K_L é uma constante de equilíbrio.

$$q_e = q_{m\acute{a}x} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

A partir da Equação 1, pode-se escrever a forma linearizada da isoterma de Langmuir como (Equação 2):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{K_L q_{m\acute{a}x}} \quad (2)$$

Outro modelo generalizado utilizado para descrever a adsorção é o modelo de Freundlich que é capaz de descrever a adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos sobre uma ampla variedade de adsorventes [30]. Essa equação pode ser descrita como (Equação 3), onde C_e é a concentração no equilíbrio, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio e K_F e n são constantes do sistema:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

A Equação 3 também pode ser expressa na forma logarítmica linearizada (Equação 4):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Apesar de estudos de adsorção serem importantes para determinar a eficácia de uma adsorção, é necessário também identificar o tipo de mecanismo de adsorção em um determinado sistema. Também para investigar o mecanismo de adsorção, diversos modelos cinéticos tem sido estabelecidos para testar dados experimentais. A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção de soluto em um tempo de contato com o sorbato na interface sólido-solução. Os modelos mais utilizados são o de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem [30].

A forma não linear do modelo cinético de pseudo-primeira ordem pode ser expresso pela Equação 5 [32], onde q_e e q_t são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo, respectivamente, t é o tempo no estudo e k representa uma constante cinética de primeira ordem.

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (5)$$

Integrando a Equação 5, temos a equação linear do modelo de pseudo-primeira ordem (Equação 6):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (6)$$

A forma não linear do modelo cinético de pseudo-segunda ordem pode ser expressa pela Equação 7 [32], onde q_e e q_t são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo, respectivamente, t é o tempo no estudo e k_2 representa uma constante cinética de segunda ordem:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (7)$$

A Equação 7 pode ser escrita na forma linear como (Equação 8):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

A adsorção é uma das técnicas mais amplamente aplicadas para a remoção de poluentes em meios contaminados. Os adsorventes mais comuns incluem o carvão ativado, peneiras moleculares e adsorventes poliméricos [32] mas a sua utilização é restrita em razão dos elevados custos associados [9]. Daí o interesse pelo desenvolvimento de novos adsorventes que façam o uso de resíduos como matéria-prima para o tratamento de águas contaminadas, e que pode ser considerado como uma solução de baixo custo.

1.3 Biomassas

A biomassa é o material vegetal derivado da reação entre o CO_2 no ar, água e luz solar, através da fotossíntese e inclui toda a vegetação aquática e terrestre, bem como todos os resíduos orgânicos [33]. Segundo Rutherford *et al.*, 2012, [34] toda a biomassa proveniente de plantas consiste principalmente de celulose, hemicelulose e lignina.

A fim de reduzir o alto custo dos processos de separação por adsorção, principalmente devido ao elevado valor de alguns adsorventes, vários métodos alternativos têm sido estudados; entre estes, pode-se citar a bioadsorção, em que se faz a utilização de algumas biomassas [35] para remoção de

contaminantes, como sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo do coco, bagaço de cana-de-açúcar [35], casca de arroz [36], serragem [37], casca de coco [38] e casca de laranja e banana [39].

1.3.1 Casca de laranja

De acordo com as estatísticas anuais da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), 2013, [40] o Brasil é o maior produtor de laranja atualmente, tendo produzido em torno de 18 milhões de toneladas em 2013, seguido de Estados Unidos e China com aproximadamente 7,5 e 7,3 milhões de toneladas respectivamente.

Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) [41] a citricultura é uma das mais destacadas agroindústria brasileira, sendo que o Brasil é responsável por 60% da produção mundial de suco de laranja. De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), 2013, [42] São Paulo é o maior produtor, sendo responsável por quase 75% da produção nacional. Ainda segundo o IBGE, [42] Sergipe produziu aproximadamente 626 mil toneladas de laranja em 2013.

Na extração de suco de citros, praticamente 50% do fruto é considerado subproduto [43]. Levando em consideração essa grande quantidade de resíduos gerados, uma alternativa para o aproveitamento dessa biomassa é o seu uso como adsorvente.

Biswas *et al.*, 2008, [44] utilizaram resíduos de laranja, gerados durante o processamento do suco, modificados com zircônio (IV) para examinar o seu comportamento na adsorção de arsênio (V) e (III) de ambientes aquáticos. Li *et al.*, 2008, [45] utilizaram a celulose da casca de laranja modificada para adsorção de Ni (II), Co (II), Zn (II) e Cd (II). Além da adsorção de metais, alguns trabalhos relatam o uso de casca de laranja para adsorção de poluentes orgânicos. Arami *et al.*, 2005, [46] e Ardejani *et al.*, 2007, [47] avaliaram a adsorção de corantes em solução aquosa utilizando casca de laranja como adsorvente. Chen *et al.*, 2011, [48] utilizaram diversos resíduos vegetais, incluindo casca de laranja, na adsorção de HPA (naftaleno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno e pireno), onde concluiu-se que o mecanismo de adsorção foi dominado pelo processo de

partição, sendo que para adsorção em casca de laranja o coeficiente de partição encontrado foi de $2970 \pm 39,80$ L/kg para o fenantreno.

1.3.2 Bagaço de coco

O coqueiro (*Cocos nucifera* L) é uma das frutíferas mais difundidas naturalmente no globo terrestre, ocorrendo em praticamente todos os continentes. Em virtude desta dispersão e adaptabilidade, seu cultivo e sua utilização se dão de forma expressiva em todo o mundo, com os mais variados produtos, tanto de forma *in natura* quanto industrializada [49].

Atualmente, o Brasil é o quarto maior produtor mundial (FAO, 2013) [40], tendo um maior destaque quando comparado aos países da América do Sul, região onde é o responsável por mais de 80% da produção [49]. Segundo o IBGE, [42] o Brasil produziu cerca de 2 milhões de toneladas de coco em 2013, sendo o estado da Bahia o maior produtor, com aproximadamente 566 mil toneladas, seguido de Sergipe, com uma produção em torno de 240 mil toneladas.

A indústria de processamento de coco, verde ou maduro, gera uma quantidade significativa de resíduos. No caso do fruto imaturo para consumo da água, 80% a 85% do peso bruto representam lixo (cascas). Já o coco maduro, cerca de 65% do peso total correspondem à noz e seu conteúdo (albúmen sólido e água), enquanto os 35% restantes correspondem à parte fibrosa (casca). Devido ao volume substancial das cascas do fruto, esse problema aumenta, principalmente, nos grandes centros urbanos, onde o material é de difícil descarte, sendo enviado para lixões e aterros sanitários [50].

Levando em consideração a excessiva quantidade de resíduos gerados durante o processamento do coco, é de extremo interesse o estudo de meios para o seu reaproveitamento. Diversos trabalhos tem sido realizados utilizando resíduos de coco como adsorventes para remoção de contaminantes, tanto inorgânicos como orgânicos, de água. Okafor *et al.*, 2012, [51] avaliaram a capacidade de adsorção da casca de coco para Pb(II), Cu(II), Cd(II) e As(III) de soluções aquosas. Hameed *et al*, 2008, [52] avaliaram a capacidade de remoção do corante azul de metileno em solução aquosa por adsorção em resíduos de

cacho de coco. Crisafully *et al.*, 2008, [53] utilizaram vários adsorventes de origem natural entre eles o bagaço de coco para remoção de alguns HPA em água residual. Visando uma melhoria na adsorção de poluentes, alguns trabalhos tem avaliado a adsorção nesse material modificado quimicamente. Lima *et al.*, 2012, [54] utilizaram o pó da casca de coco verde modificada quimicamente e o empregaram na remoção de ânions inorgânicos de solução aquosa. Sureshkumar e Namasivayam, 2008, [55] utilizaram o resíduo de coco modificado na adsorção de dois corantes (Direct Red 12B e Rodamina B) em meio aquoso. Cunha *et al.*, 2015, [56] utilizaram o bagaço de coco na remoção de trihalometanos em água e encontraram valores de remoção de 49,2; 71,9; 62,3 e 52,3% para o bromofórmio, dibromoclorometano, diclorobromometano e clorofórmio respectivamente, comprovando a eficiência desse resíduo como adsorvente.

Com isso, é de extrema importância a investigação da adsorção de HPA nessas biomassas como adsorventes de baixo custo, e agregando, consequentemente, valores a esses resíduos.

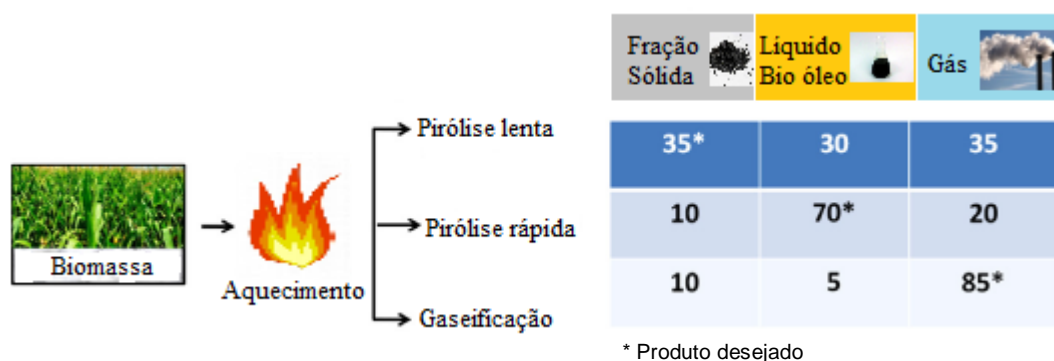
1.4 Biocarvão

Biocarvão é o produto rico em carbono obtido quando a biomassa é aquecida sob condições de pouco ou nenhum oxigênio disponível, ou seja, biocarvão é produzido por decomposição térmica da matéria orgânica sob condições limitadas de oxigênio (O₂) e a temperaturas relativamente baixas (<700 ° C) [12, 57].

Biocarvões podem ser obtidos a partir da pirólise da biomassa. A pirólise é um processo de conversão termoquímica que pode transformar os mais variados e heterogêneos tipos de biomassa em biocarvão, bio-óleo e biogás (Figura 3) [58]. A pirólise é geralmente dividida em rápida, intermediária e lenta dependendo do tempo de residência e da temperatura. A pirólise rápida tem um tempo muito curto de residência (<2s) é frequentemente usada para produzir bio-óleo a partir de biomassa. Em processos de pirólise lentos e intermediários, o tempo de residência varia de minutos a horas, ou mesmo dias, e favorecem a produção de biocarvão. Para a gaseificação, a biomassa é convertida em gases

ricos em monóxido de carbono e hidrogênio, por reação da biomassa a uma temperatura elevada ($> 700^{\circ}\text{C}$) num ambiente de oxigênio/vapor controlado [13].

Figura 4: Esquema da conversão de biomassas em biocarvão, bio-óleo e bio gás (Adaptado de Mohn *et al.*, 2014 [59])



A temperatura de preparo e material de origem são dois principais fatores que regem as propriedades do biocarvão. O aumento da temperatura de pirólise leva ao aumento da área superficial do biocarvão, o que promove uma maior adsorção de compostos químicos. Devido a sua grande área superficial e estrutura especial [11] o biocarvão tem sido utilizado como um adsorvente eficiente de vários contaminantes orgânicos, como corantes [60, 61], fenóis [62], e inorgânicos, como metais [63, 64, 65].

Em relação à remediação de HPA utilizando biocarvões, a literatura ainda é insuficiente. Oleszczuk *et al.*, 2012, [66] avaliaram a adição de biocarvão às lamas de esgoto e observaram a diminuição, de até 57%, da concentração de HPA dissolvido livremente. Chen e Chen, 2009, [9] utilizaram biocarvões de pirólise lenta, em várias temperaturas, da casca de laranja para remoção de naftaleno e 1-naftol em água.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o uso de biocarvões e suas biomassas precursoras, casca de laranja e bagaço de coco, como adsorventes para remediação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em água, bem como sua reutilização e relacionar o comportamento sortivo com suas características químicas e morfológicas.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar a pirólise das biomassas para obter os biocarvões;
- Caracterizar as biomassas e os biocarvões determinando-se a composição química por espectroscopia na região do infravermelho, área superficial por adsorção de N₂ (BET), morfologia por microscopia eletrônica de varredura, comportamento térmico por termogravimetria, composição elementar por análise elementar e composição inorgânica por difração de raios X;
- Avaliar o comportamento sortivo de biomassas e biocarvões para remoção de HPA em água, determinando-se os modelos de adsorção;
- Avaliar a cinética da remoção dos HPA em água pelos adsorventes;
- Avaliar o potencial de dessorção dos HPA e reutilização dos adsorventes em vários ciclos;
- Testar o método de remediação em amostra real.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Obtenção e preparo das amostras

3.1.1 Casca de laranja (CL)

A casca de laranja utilizada como biomassa para obtenção do biocarvão foi adquirida em cantinas da Universidade Federal do Paraná, como subproduto do processamento do suco de laranja, e em seguida foi seca em estufa a 105°C por 24 horas e moída em moinho de facas com peneira de 10 mesh.

3.1.2 Bagaço de coco (BC)

O resíduo do coco foi obtido em lanchonetes no estado do Paraná e em seguida foi separado o seu mesocarpo, secado em estufa a 105°C por 24 horas e moído em moinho de facas com peneira de 10 mesh.

3.1.3 Biocarvão

As amostras de biocarvão foram produzidas em um forno modelo FTHV-20 10P BI-PARTIDO, marca EDG, em uma temperatura de 350°C e com taxa de aquecimento de 5°C/min sem tempo de residência no Laboratório de Processos e Projetos Ambientais da Universidade Federal do Paraná e em seguida moídas em moinho de facas com peneira de 10 mesh.

3.2 Caracterizações das amostras

3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho das biomassas de partida e dos biocarvões foram obtidos na região de 4000 - 400 cm^{-1} em um espectrômetro Varian 640-IR, utilizando-se resolução de 2 cm^{-1} , no modo de transmitância utilizando pastilhas de KBr na proporção 95:5 KBr:Amostra.

3.2.2 Área superficial

A área superficial foi obtida por adsorção de nitrogênio a 77K em um equipamento de marca Quantachrome, modelo NOVA 1200, utilizando o método

desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller (BET). Anterior ao processo de adsorção/dessorção de nitrogênio, as amostras foram submetidas a um processo de degaseificação a 100°C durante 2 h.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da superfície das amostras foi estudada utilizando o sistema de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da marca Hitachi TM 3000. As amostras foram depositadas em fita de carbono e as análises foram realizadas com o equipamento operando sob baixo vácuo, voltagem de aceleração de 15 kV e corrente de filamento de 1850 mA.

3.2.4 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 40 mL min⁻¹, e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, no intervalo de temperatura de 26 a 900 °C, em cadinho de platina.

3.2.5 Difração de raios X

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foram obtidas por difratometria de raios X em um difratômetro DMAX100 da Rigaku, operado com radiação CoK α ($\lambda=1,789$ nm) e 2θ na faixa de 10 a 60°, com passo de varredura de 0,020° min⁻¹. A amostra foi analisada na forma de pó e a identificação das fases foi realizada por comparação com os padrões na base de dados ICSD.

3.2.6 Análise elementar

A análise elementar (CHN) foi realizada utilizando um equipamento LECO CHN628 e os resultados foram tratados utilizando o software CHN628. Os gases utilizados para operar o equipamento foram hélio (99,995%) e oxigênio (99,99%) com temperatura do forno em 950°C. A calibração foi feita com EDTA

como padrão (41,0% C; 5,5% H e 9,5% N). O teor de carbono, nitrogênio e hidrogênio foi obtido utilizando cerca de 100mg das amostras depositadas em folhas delgadas de estanho.

3.3 Padrões analíticos e reagentes químicos

Os padrões certificados dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos Benzo(a)Antraceno (BaA), Benzo(b)Fluoranteno (BbF), Benzo(k)Fluoranteno (BkF), Benzo(a)Pireno (BaP) e Dibenzo (a,h-)Antraceno (DahA) foram adquiridos da Sigma-Aldrich, marca Supelco. A acetonitrila grau HPLC foi adquirida da empresa Tedia Brazil.

3.4 Preparo das soluções estoque dos HPA

A solução padrão estoque de cada HPA foi preparada em balão volumétrico a partir da dissolução de uma massa do padrão certificado de cada HPA, separadamente, suficiente para preparar uma solução de concentração final 40 mg L^{-1} em acetonitrila. A partir da solução padrão estoque foram preparadas as soluções de trabalho em acetonitrila a uma concentração de 10 mg L^{-1} . Para a solução mista de HPA, foi pesada uma massa do padrão certificado de cada HPA suficiente para preparar uma solução de concentração final 40 mg L^{-1} , de cada HPA em acetonitrila. A partir da solução padrão estoque foi preparada a solução de trabalho em acetonitrila a uma concentração de 10 mg L^{-1} de cada HPA. Todas as soluções foram armazenadas em frasco âmbar a 4°C .

Para a construção das curvas de calibração foram preparadas soluções nas concentrações de 10; 20; 50; 100; 150 e $200 \mu\text{g L}^{-1}$, tanto para as soluções individuais quanto para a solução mista, através da diluição da solução trabalho em água. As curvas foram obtidas com injeção dupla dos pontos.

3.5 Condições cromatográficas de análise

As análises foram feitas em cromatógrafo líquido de alta eficiência modelo Prominence da marca Shimadzu constituído pelos seguintes módulos:

desgaseificador (modelo DGU-20A3), sistema binário de bombeamento (modelo LC-20AT), injetor automático (modelo SIL-20A), forno para coluna (modelo CTO-20A), detector de fluorescência (modelo RF-20A), módulo de comunicação (CBM-20A) utilizando uma coluna Shim-Pack VP-ODS (250 x 4.6 mm) 5 μ m Shimadzu e software de gerenciamento *LCSolution*. O volume de injeção foi de 20 μ L e a temperatura da coluna foi de 30°C.

Para análise individual dos HPA os comprimentos de onda de excitação/emissão para detecção do BaA, B(b)F, B(k)F, B(a)P e DahA foram 266/384; 290/430; 290/430; 290/430 e 290/430nm, respectivamente. A fase móvel foi constituída de água (A) e acetonitrila (B) (10:90) com fluxo isocrático de 1 mL min⁻¹ e tempo total de corrida de 15 minutos.

Para análise da solução mista dos HPA, o detector se manteve com comprimento de onda de excitação/emissão em 266/384nm até os 20 minutos e a partir daí em 290/430nm. A fase móvel foi constituída de água (A) e acetonitrila (B) no modo gradiente, como mostrado na Tabela 2, com fluxo de 1mL min⁻¹ e tempo total de corrida de 30 min.

Tabela 2: Programação da fase móvel no modo gradiente para análise da solução mista de HPA.

Tempo (min)	(%) Acetonitrila
0,01	75
5,00	75
25,00	95
30,00	75
35,00	75

3.6 Estudo de remoção

Os experimentos cinéticos foram realizados em duplicata utilizando-se 10 mL das soluções aquosas individuais dos HPA, em frascos âmbar, a uma concentração de 100 μ g L⁻¹ contendo 50 mg de biocarvão ou biomassa, sob agitação de 150 rpm em agitador Marconi (modelo MA 832/1) a 25 °C. Após intervalos de tempo pré-estabelecidos, as amostras foram filtradas com lã de vidro e em seguida analisadas no cromatógrafo líquido de alta eficiência. Em cada análise, uma solução branco foi preparada com a solução dos HPA e sem

a presença dos adsorventes para determinar a concentração inicial dos HPA (Adaptado de Costa *et al.*, 2014 [67]).

Os experimentos cinéticos com solução mista de HPA foram realizados em duplicata, em frascos âmbar, com 10 mL da solução a uma concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada HPA e contendo 50 mg de cada biocarvão ou biomassa. A partir daí, o experimento conduziu-se da mesma maneira que os experimentos com os HPAs individualmente.

Para o estudo das isothermas de adsorção, foram adicionados em frascos âmbar 50mg biocarvão ou biomassa em contato com 10 mL da solução mista de HPA a concentrações de 20, 50, 75 e $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Atingido o tempo de equilíbrio de 180 minutos, a amostra foi filtrada com lã de vidro e em seguida analisadas no cromatógrafo líquido de alta eficiência. Em cada análise, uma solução branco foi preparada com a solução dos HPA e sem a presença dos adsorventes para determinar a concentração inicial dos HPA. Os dados experimentais foram interpretados usando os modelos de isothermas de Freundlich e Langmuir.

Os resultados obtidos foram expressos em termos de quantidade adsorvida (equação 9) em que q_e é a quantidade adsorvida dos HPA ($\mu\text{g g}^{-1}$), C_o e C_e são as concentrações inicial e no equilíbrio dos HPA ($\mu\text{g L}^{-1}$), respectivamente; V é o volume da solução (L) e m é a massa do biocarvão ou biomassa (g).

$$q_{ad} = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (9)$$

Em termos de porcentagem, a remoção dos HPA foi calculada a partir da Equação 10, em que C_o representa a concentração inicial do HPA e C_f a concentração final após contato com os adsorventes.

$$(\%)remoção = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \times 100 \quad (10)$$

3.7 Estudo de dessorção

Para os testes de dessorção, a solução mista de HPA foi deixada em agitação de 150 rpm a 25°C com cada um dos adsorventes e depois de atingido o tempo de equilíbrio, foram submetidos a filtragem com papel filtro onde a parte

sólida foi retirada. Ao sólido foi adicionado 10 mL de hexano ou acetato de etila e levado ao ultrassom (Alpha 3L Plus) por tempos de 1; 2,5 e 5 minutos. Uma nova filtragem em papel foi realizada e o líquido foi recolhido e seco com nitrogênio. O extrato seco foi dissolvido em 10 mL de água:acetonitrila (99:1) e injetado em sistema de cromatografia líquida de alta eficiência para posterior quantificação. Os experimentos foram realizados em duplicata. Os adsorventes foram então secos em estufa a 60°C por 1 hora para posterior reutilização.

3.8 Reutilização dos adsorventes

Depois de submetidos a etapa de dessorção, os adsorventes em estudo foram secos a 60°C por 1 hora e reutilizados. Para tal, 50 mg de cada adsorvente foi colocado em contato com a solução mista de HPA e deixado atingir o tempo de equilíbrio sob agitação de 150 rpm a 25°C. Em seguida, a solução foi filtrada com lã de vidro e injetada em sistema de cromatografia líquida de alta eficiência. Posteriormente, os materiais foram novamente submetidos à etapa de dessorção e um novo ciclo de adsorção foi testado.

3.9 Aplicação em amostra real

No dia 23 de abril de 2015, ocorreu um derramamento de óleo, onde cerca de sete mil litros de óleo vazaram do oleoduto que interliga as plataformas PCM-6 e PCM-5 no campo de Camorim, na bacia de Sergipe/Alagoas. O vazamento atingiu as praias do Abaís e Saco, no litoral sergipano, e Mangue Seco e Costa Azul, na Bahia [68]. As amostras de água de mar foram coletadas no dia 29 de abril de 2015 (S 11° 25.654' W 37° 20.077) na Praia do Saco, Sergipe, em frascos de vidro e levadas ao laboratório sob condições refrigeradas.

Para teste com água doce, uma amostra de água do Rio Poxim foi coletada na cidade de São Cristóvão, no estado de Sergipe (S 10° 54' 58.221 W 37° 6' 0.546). As amostras foram condicionadas em frascos de vidro e levadas ao laboratório sob condições refrigeradas.

No laboratório, ambas as amostras foram mantidas sob refrigeração à 4°C, para filtragem e posterior análise.

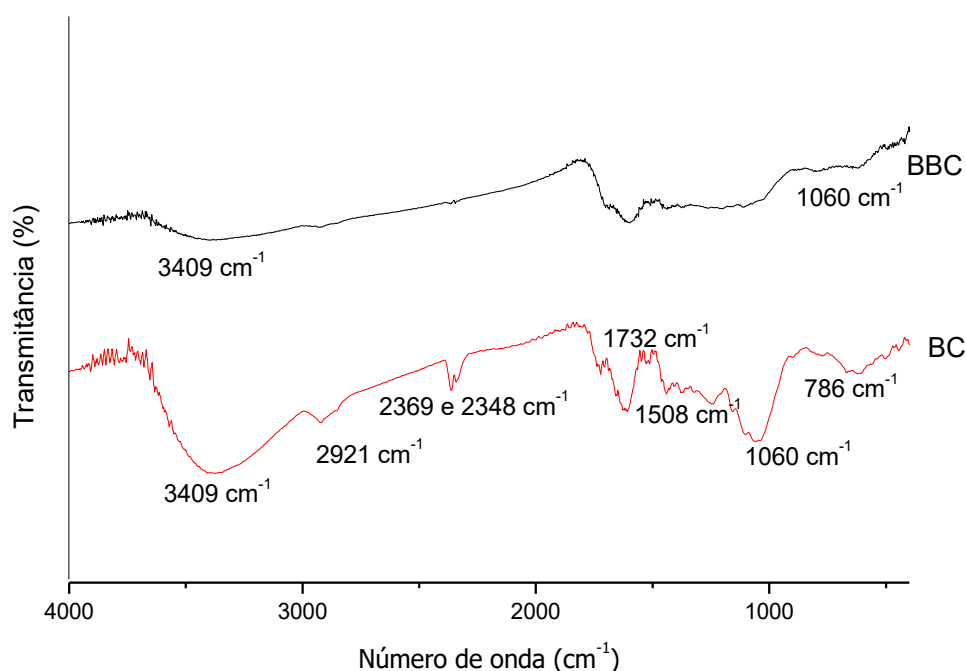
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das biomassas e biocarvões

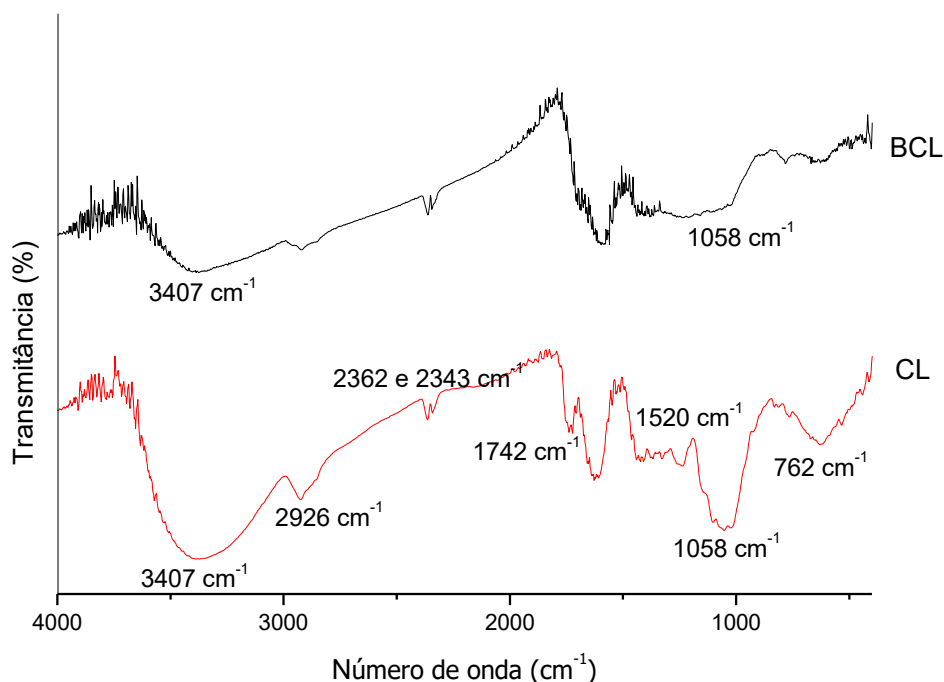
4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica baseada nas vibrações dos átomos de uma molécula, e é utilizada para identificação de grupos funcionais em uma amostra. Um espectro de infravermelho pode ser obtido passando a radiação infravermelha através de uma amostra e determinando qual a fração da radiação incidente é absorvida [69]. As figuras 5 e 6 mostram os espectros de infravermelho das biomassas (BC e CL) e dos biocarvões (BBC e BCL).

No espectro de infravermelho do BC (Figura 5) é possível observar uma banda larga em 3409 cm^{-1} referente ao estiramento de grupos OH associada a água e a grupos álcool da estrutura das fibras do coco. A banda em 2921 cm^{-1} é atribuída ao alongamento C-H de alifáticos. As bandas observadas em 2369 e 2348 cm^{-1} são referentes ao gás carbônico presente no ar. Em 1732 cm^{-1} é possível observar uma banda referente ao estiramento da ligação C=O. A banda em 1508 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=C de aromáticos, sendo confirmada pelos dobramentos C-H do anel que aparece na região de 786 cm^{-1} . Em 1060 cm^{-1} é possível notar uma banda referente ao estiramento C-O de éter. No espectro do BBC (Figura 5), é possível observar poucas mudanças em relação aos grupos químicos presentes na estrutura química do biocarvão, ocorrendo apenas a diminuição de intensidade dos picos, como a banda da hidroxila em 3409 cm^{-1} , e o desaparecimento de algumas bandas, como o estiramento C-O de éter em 1060 cm^{-1} .

Figura 5: Espectro de Infravermelho do BC e do BBC

No espectro de infravermelho do CL (Figura 6) observou-se uma banda larga 3407 cm^{-1} atribuída ao estiramento de grupos OH associada a água e a grupos álcool da estrutura da casca da laranja. A banda em 2926 cm^{-1} é referente ao alongamento CH de alifáticos. As bandas observados em 2362 e 2343 cm^{-1} são referentes ao gás carbônico presente no ar. Em 1742 cm^{-1} é possível observar o estiramento referente a ligação C=O. A banda em 1520 cm^{-1} é atribuído ao estiramento C=C de aromáticos, sendo confirmada pelos dobramentos C-H do anel que aparece na região de 762 cm^{-1} . Em 1058 cm^{-1} existe uma banda referente ao estiramento C-O de éter. Uma parte da estrutura química do BCL (Figura 6) se mantém mesmo após o processo de pirólise, ocorrendo a diminuição da intensidade dos picos, como a banda da hidroxila em 3407 cm^{-1} e o estiramento C-O em 1058 cm^{-1} . Chen e Chen, 2009, [9] que observaram que alguns grupos como C-H, C=O e OH presentes na casca de laranja se preservam após a pirólise em baixas temperaturas.

Figura 6: Espectro de Infravermelho da CL e do BCL

A partir dos espectros de infravermelho, é possível notar a semelhança entre as amostras em estudo, confirmando a composição química semelhante entre essas biomassas. Segundo Rutherford *et al.*, 2012, [34] toda a biomassa proveniente de plantas consiste principalmente de celulose, hemicelulose e lignina.

Apesar do processo de pirólise estar ligado à decomposição térmica da amostra, diante da análise por infravermelho é possível inferir que parte da estrutura química das biomassas se preservam mesmo após esse processo, em ambos os casos, evidenciando que a temperatura utilizada não é eficiente na total decomposição dessas biomassas.

4.1.2 Área superficial

A área superficial das amostras foi medida através do método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, que se baseia no fenômeno de adsorção física de gases na superfície externa e interna de um material poroso.

Esse material é cercado por um gás em equilíbrio a uma certa temperatura, T , e pressão de vapor relativa, p/p_0 , e adsorve fisicamente uma certa quantidade de gás. A quantidade de gás adsorvido é dependente da sua pressão de vapor relativa e é proporcional à superfície externa e interna total do material [70].

As áreas superficiais, tamanho e volume dos poros dos materiais estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Área superficial, tamanho e volume dos poros para o BC, BBC, CL e BCL.

Amostra	Área Superficial (m^2g^{-1})	Porosidade média (Å)	Volume do poro (cc g^{-1})
BC	118,612	1766,6	$1,12 \times 10^{-1}$
BBC	233,869	2186,5	$1,99 \times 10^{-1}$
CL	109,971	1016,8	$9,80 \times 10^{-2}$
BCL	261,233	4299,9	$2,43 \times 10^{-1}$

O aumento na área superficial, no tamanho e volume dos poros dos biocarvões em relação às suas biomassas precursoras se dá devido ao processo de pirólise. Segundo Tang *et al.*, 2013, [11] o efeito da temperatura é um dos principais fatores que regem as propriedades do biocarvão. O aumento da temperatura de pirólise leva ao aumento da área superficial do biocarvão, o que facilita a adsorção de compostos químicos.

Os valores de áreas superficiais encontrados, nessa temperatura de pirólise (350°C), podem ser considerados superiores quando comparados a outros biocarvões encontrados na literatura. Li *et al.*, 2008, [71] produziram biocarvões de bagaço de coco a uma temperatura de 400°C e determinaram uma área superficial de $130 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Chen e Chen, 2009, [9] produziram biocarvões da casca de laranja em temperatura de pirólise de 100 a 700°C , sendo que o biocarvão produzido em 350°C apresentou uma área superficial de $51 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite a observação e a caracterização de diferentes tipos de materiais a partir da

emissão e interação de feixes de elétrons sobre uma amostra, sendo possível obter informações do ponto de vista de sua morfologia [72].

A partir da microscopia eletrônica de varredura é possível observar a mudança na morfologia das biomassas *in natura* e após o processo de pirólise (biocarvão), embora parte da estrutura da biomassa tenha se conservado após esse procedimento. O bagaço do coco apresenta uma estrutura fibrosa e rugosa e superfície heterogênea. Após o processo de pirólise, ocorre uma diminuição do tamanho das partículas (Figura 7). A casca da laranja apresenta superfície heterogênea, onde pode-se notar também, a diminuição do tamanho da partícula após o processo de pirólise (Figura 8).

Figura 7: Microscopia Eletrônica de Varredura do: (a) BC x100 (b) BBC x100 (c) BC x500 (d) BBC x500

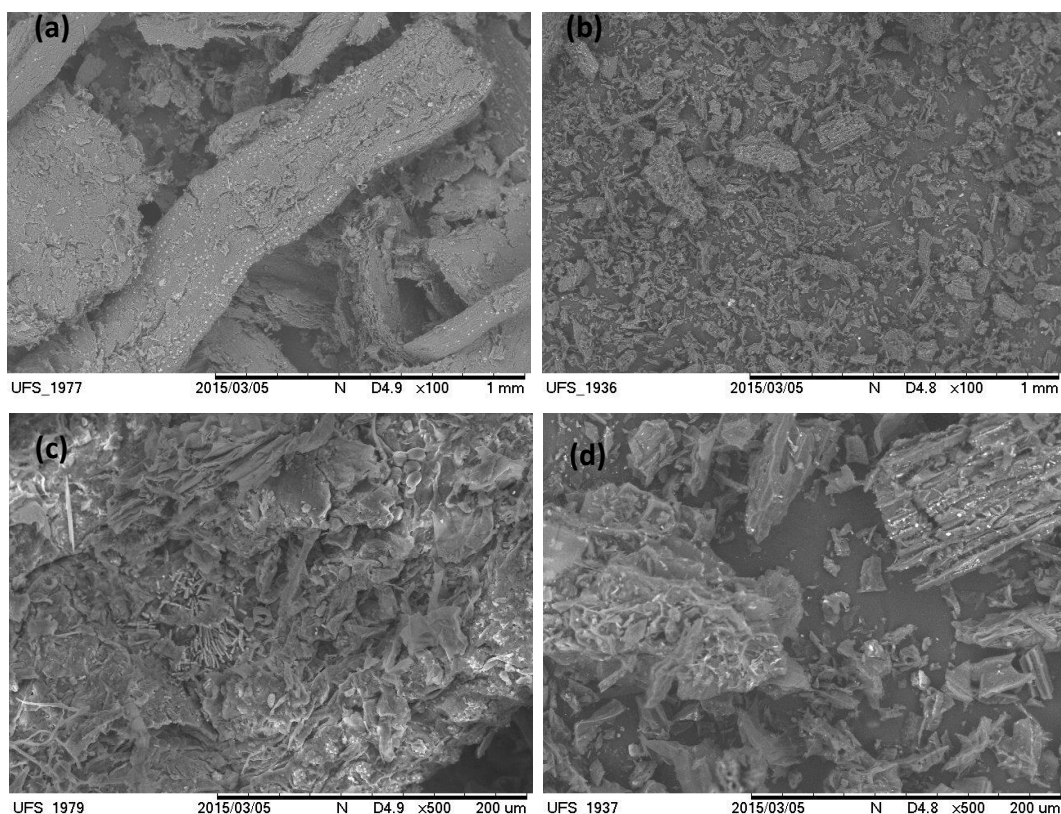
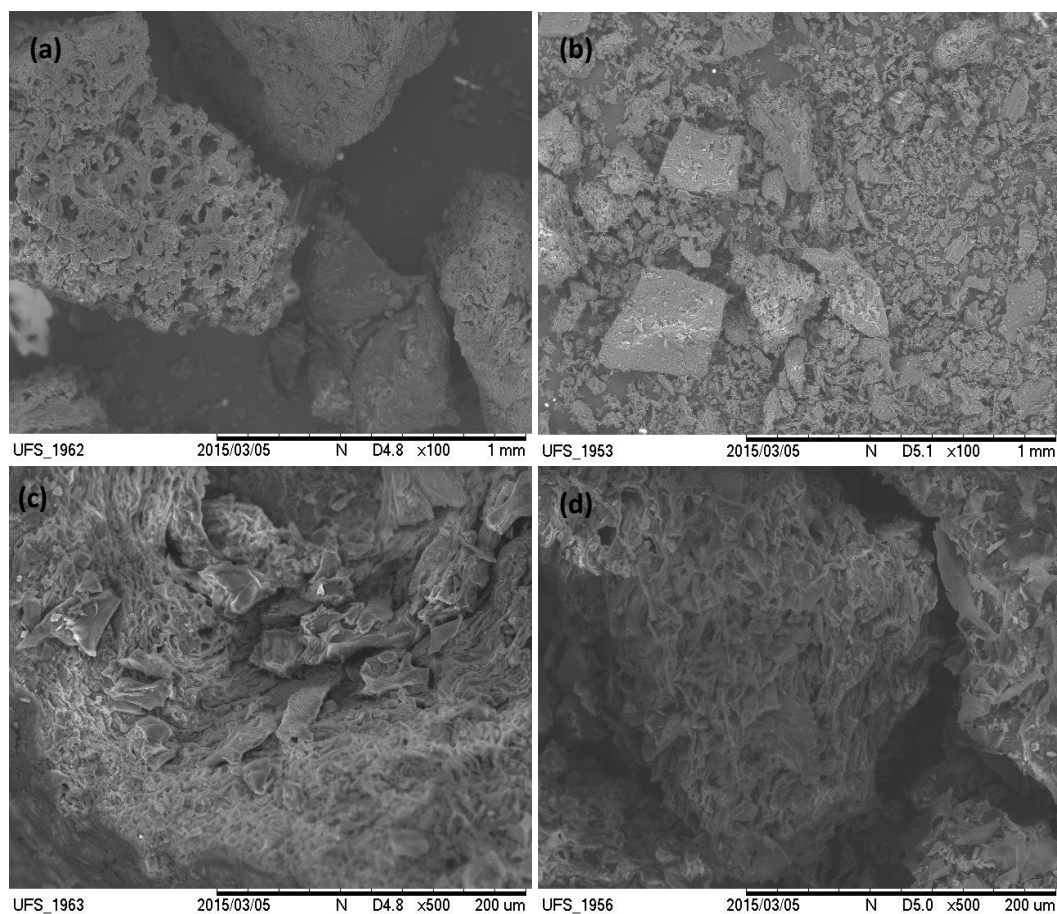


Figura 8: Microscopia Eletrônica de Varredura do: (a) CL x100 (b) BCL x100 (c) CL x500 (d) BCL x500



4.1.4 Análise termogravimétrica

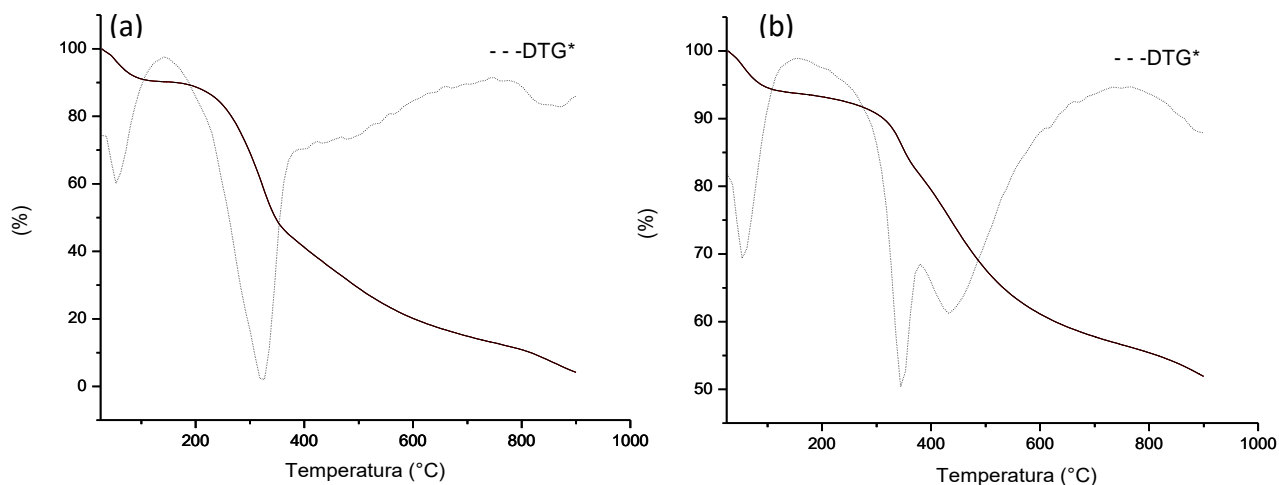
Na termogravimetria, a massa da amostra é continuamente registrada como função da temperatura ou tempo. Portanto, nas curvas termogravimétricas, os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra e permitem obter dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas e estudo da decomposição térmica de substâncias orgânicas, inorgânicas e dos mais variados tipos de materiais [73].

As curvas termogravimétricas obtidas estão apresentadas nas Figuras 9 e 10, onde a porcentagem de perda de massa em relação a massa inicial corresponde ao eixo y e a temperatura ao eixo x. Segundo Yang *et al.*, 2007, [74] e Chen e Kuo, 2010, [75] a pirólise da biomassa pode ser dividida em quatro estágios individuais: perda de umidade, seguida da decomposição da hemicelulose, decomposição da celulose e decomposição lignina, sendo os três

principais componentes orgânicos da biomassa, onde deve ser considerado também a sobreposição desses componentes.

Na figura 9 está apresentada a curva termogravimétrica do BC e do BCC. Para o BC, a primeira perda de massa que prossegue até 134°C é proveniente da evaporação da água do material. A segunda perda de massa pode estar associada à sobreposição da decomposição da hemicelulose e celulose com máximo em 321°C. A terceira perda de massa em 489°C (pequeno ombro na curva), pode estar associada à decomposição da lignina. Chen e Kuo, 2010 [75], obtiveram uma curva termogravimétrica da casca de coco em que a hemicelulose e a celulose se decompõem na mesma região (311 e 353°C) e como nenhuma região plana é observada depois dessa degradação, eles concluem que a lignina decai progressivamente com o aumento da temperatura. O aumento da estabilidade térmica do material após a pirólise [76], causa um deslocamento na temperatura de decomposição do material. Na curva do BBC, a perda de água ocorre em temperatura até 137°C, seguida das perdas em 346, 433, 620°C, que podem estar associadas a decomposição de hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente.

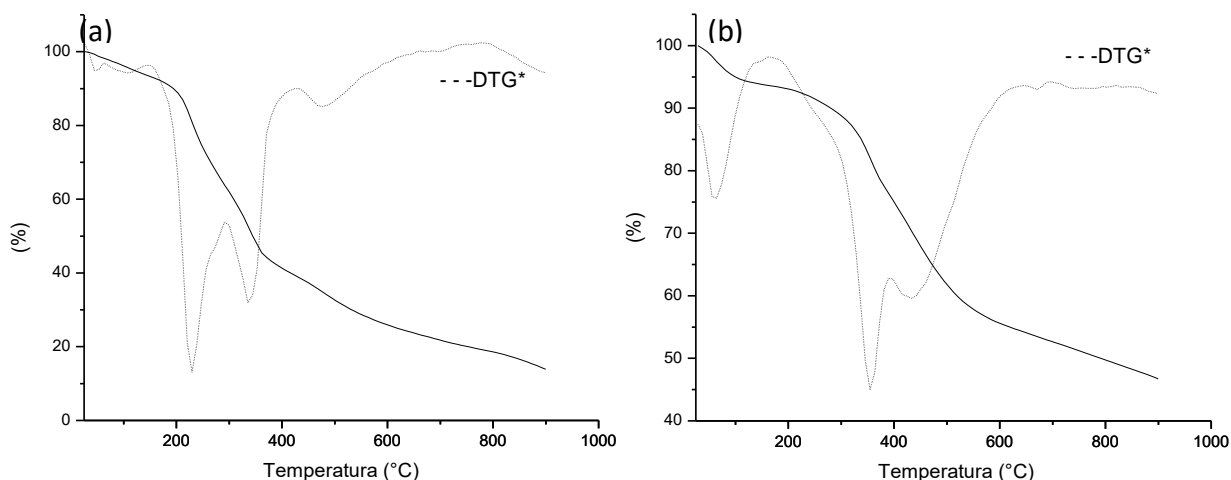
Figura 9: Curvas termogravimétricas do (a) BC e (b) BBC



*Primeira derivada da curva TG

Na curva termogravimétrica da CL e do BCL (Figura 10), pode ser observado um comportamento semelhante de perdas de massa. A primeira perda de massa até 110°C é proveniente da evaporação da água do material. A segunda perda de massa é referente a degradação da hemicelulose, com máximo em 227°C, seguida da decomposição da celulose em uma temperatura mais elevada (337°C). A última perda de massa, em 475°C, é atribuída a decomposição da lignina, que pode ocorrer em um vasto intervalo de temperatura (160 – 900°C) [77]. Para o BCL, as perdas de massa ocorrem em temperaturas maiores devido a maior estabilidade térmica do material após a pirólise [76], ocorrendo perda de água até 120°C, e com máximos em 355, 430 e 670°C para a decomposição da hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente. A presença de água nos materiais mesmo após procedimentos de secagem pode estar associada a higroscopicidade do material.

Figura 10: Curvas Termogravimétricas do (a) CL e (b) BCL



*Primeira derivada da curva TG

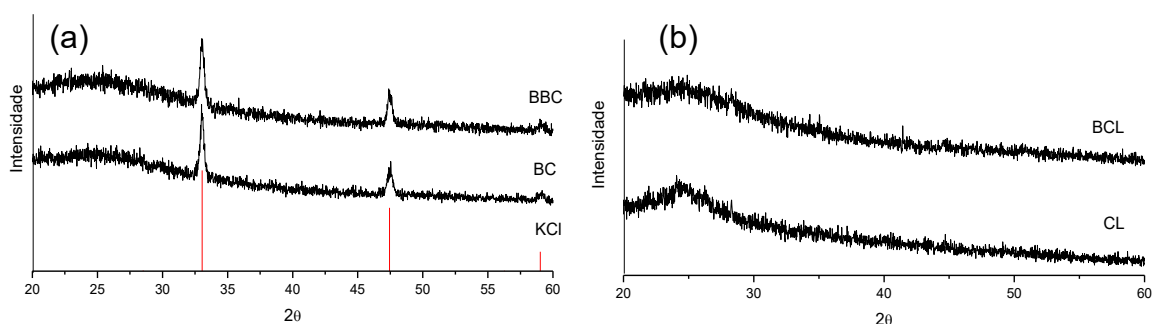
Como mostrado na análise por espectroscopia de infravermelho, é possível ainda confirmar a maior degradação de grupos presentes na celulose e hemicelulose, por exemplo C-O de éter e O-H, o que pode ser comprovado pela análise termogravimétrica.

4.1.5 Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica que permite a determinação das posições dos átomos e íons que constituem um composto iônico e assim, permite a descrição das estruturas em termos de detalhes como comprimento de ligação, ângulos e posições relativas de íons e moléculas numa célula unitária [78], sendo utilizada para identificação das fases inorgânicas presentes na amostra.

A Figura 11 apresenta os difratogramas de raios X das amostras em estudo. Tanto o BC quanto o BBC, apresentaram características de materiais amorfos, mas com picos em 33,1; 47,4 e 59,1° (2 θ), sendo conservada no BBC, mesmo após processo de pirólise. A interpretação dos dados foi realizada por comparação com a base de dados ICSD (Powder Pattern of ICSD Coll.Code: 18014) e mostrou que os picos referem-se à estrutura cristalina do cloreto de potássio. Segundo Raveendran *et al.*, 1995, [79] o bagaço do coco é rico em potássio e cloretos, daí a presença desse composto na análise de difração de raios X. O CL e BCL apresentaram estruturas com características de materiais amorfos, sendo conservada após a pirólise.

Figura 11: Sobreposição dos difratogramas do (a) BC, BBC e padrão de KCl (Coll.Code: 18014) e (b) CL e BCL



4.1.6 Análise elementar

Análise elementar é uma técnica usada para determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio em uma amostra, sendo possível ainda obter informações sobre mudanças de composição na amostra após reações.

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio encontrados na análise elementar estão apresentados na Tabela 4. É possível através desses valores calcular a razão molar H/C, que indica o índice de aromaticidade do material. A diminuição da razão H/C dos biocarvões em relação as biomassas indica a clivagem e quebra de ligações fracas decorrente do processo de pirólise, ou seja, ocorreu a formação de produtos de natureza aromática e consequentemente, um menor teor de hidrogênio foi encontrado [58]. O resultado pode ser corroborado pelos espectros de infravermelho, onde observa-se a diminuição na intensidade das bandas referentes aos grupos oxigenados, como C-O e O-H, por exemplo. Isso pode ser evidenciado também através dos dados de termogravimetria, onde constatou-se a degradação dos referidos grupos a partir de 200°C. Ainda com base nos resultados obtidos, pode-se inferir que ocorreu um aumento no teor de carbono do biocarvão em relação à sua biomassa precursora, indicando a carbonização da amostra.

Com relação ao teor de nitrogênio, é possível observar um pequeno aumento, comparando-se o biocarvão e a biomassa. Segundo Al-Wabel *et al.*, 2013 [80] e Gaskin *et al.*, 2008, [81] o aumento no teor de nitrogênio no biocarvão sugere a incorporação desse composto em estruturas complexas resistentes ao aquecimento e de difícil volatilização.

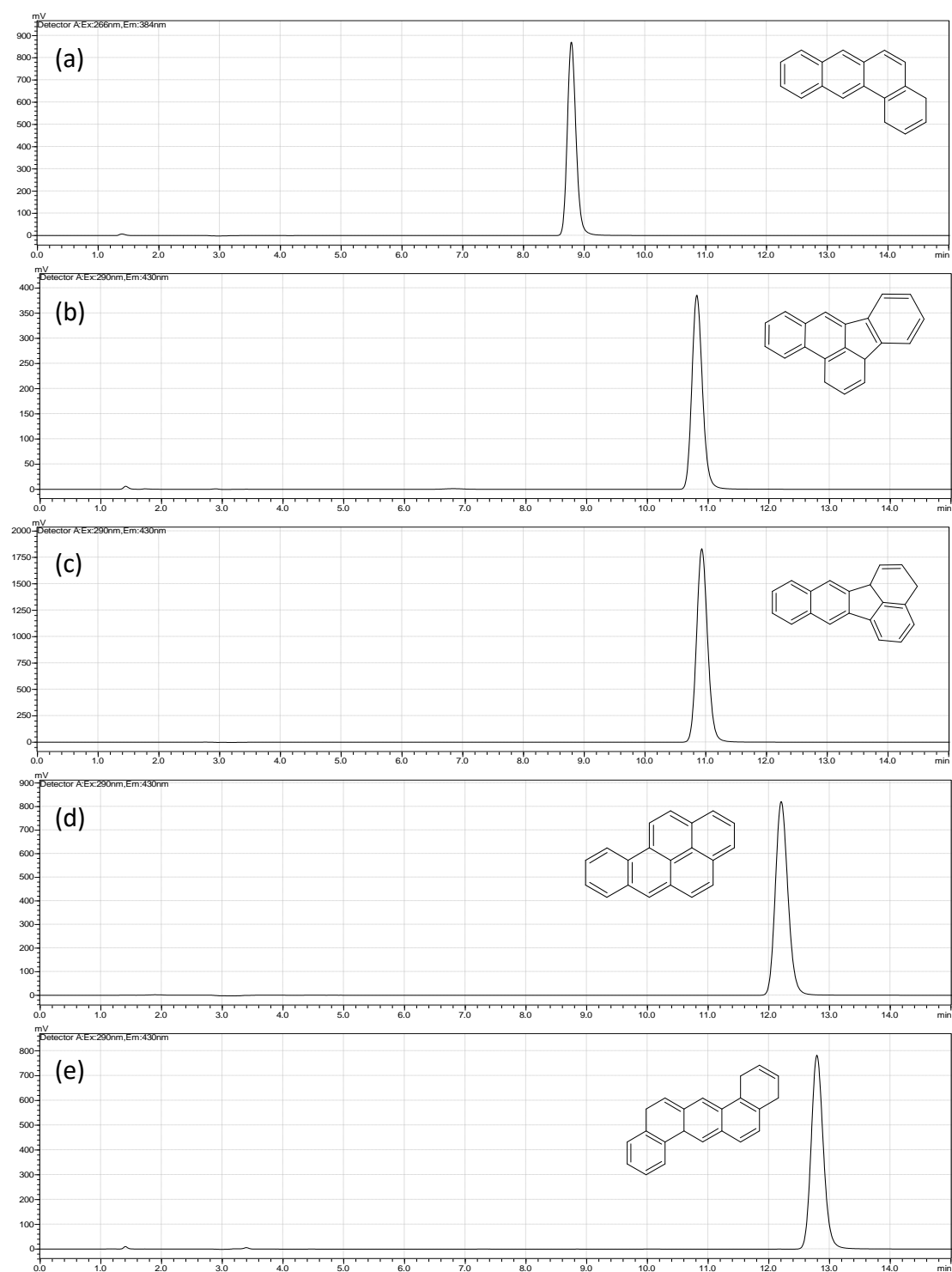
Tabela 4: Composição elementar dos biocarvões e suas biomassas precursoras

Amostra	%C	%H	%N	H/C
BC	43,31	3,649	0,7294	1,01
BBC	61,04	2,922	0,7893	0,57
CL	40,52	3,970	0,9429	1,17
BCL	59,98	3,455	1,226	0,69

Os resultados da análise elementar dos biocarvões concordam com a literatura. Chen e Chen, 2009, [9] produziram biocarvões de casca de laranja em várias temperaturas, sendo que carvão produzido a 350°C apresentou teor de carbono de 73,2% e a razão H/C de 0,68. Já Wang *et al.*, 2013, [82] produziram biocarvões de bagaço de coco a 500°C, em diferentes tempos de residência, sendo que o teor de carbono variou de 51,21 a 56,10%.

4.2 Análises cromatográficas

O detector de fluorescência é baseado na propriedade de muitos compostos químicos de absorver a luz e reemitir-la em um comprimento maior. Uma alta intensidade de fluorescência é esperada para compostos conjugados simetricamente ou que não produzam estruturas fortemente iônicas [83]. A característica de fluorescência de HPA tem sido utilizada para a sua identificação e quantificação [25]. Com base nisso, o detector de fluorescência foi utilizado para determinação dos HPAs. Os cromatogramas obtidos com os HPA individualmente estão apresentados na Figura 12.

Figura 12: Cromatograma do (a) BaA (b) BbF (c) BkF (d) BaP (e) DahA

Os tempos de retenção, para o método proposto, de cada um dos HPA estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: HPA e seus respectivos tempos de retenção

HPA	t_R (min)
BaA	8,8
BbF	10,8
BkF	11,1
BaP	12,2
DahA	12,8

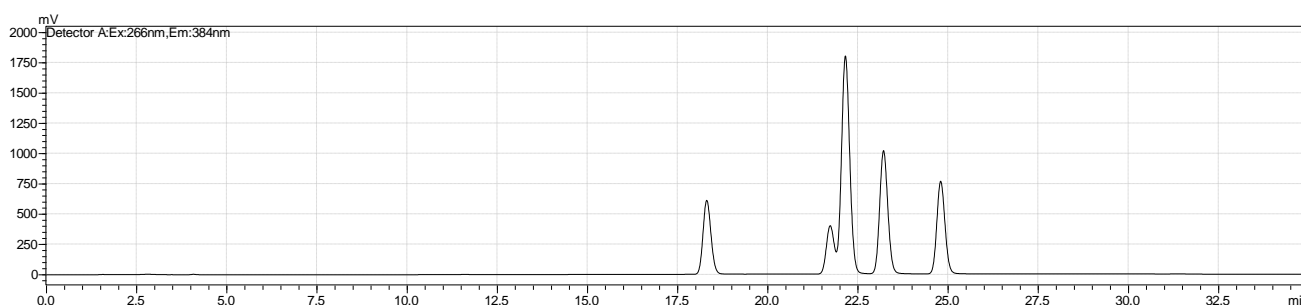
Para a determinação dos HPA em água foram construídas curvas de calibração com concentrações de 10, 20, 50, 100, 150 e 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. As equações obtidas estão apresentadas na Tabela 6. A linearidade das curvas analíticas foi avaliada através dos coeficientes de correlação que variaram de 0,9963 a 0,9985. Segundo a ANVISA [84], o critério mínimo aceitável do coeficiente de correlação, r , deve ser 0,99.

Tabela 6: Curvas de calibração para os HPA, determinados individualmente, e seus respectivos coeficientes de correlação

HPA	Curva	Coeficiente de correlação (r)
BaA	$y = 97730X - 688513$	0,9975
BbF	$y = 58297X - 653404$	0,9963
BkF	$y = 310464X - 5 \times 10^6$	0,9966
BaP	$y = 143774X - 2 \times 10^6$	0,9974
DahA	$y = 117742X - 1 \times 10^6$	0,9985

Foi realizado também o experimento de adsorção com uma solução mista de HPA nas mesmas condições experimentais da adsorção dos HPA individualmente.

Para a análise da solução mista dos HPA, o método proposto não foi eficiente na total separação dos isômeros BbF e BkF (Figura 13), mas apesar da má resolução nesses picos nas condições cromatográficas utilizadas, suas concentrações foram calculadas através da integração dos picos com o ajuste da linha de base. O tempo de retenção dos HPA estão plotados na Tabela 7.

Figura 13: Cromatograma da solução mista de HPA**Tabela 7:** Tempo de retenção dos HPA para análise da solução mista

HPA	t_R (min)
BaA	18,3
BbF	21,7
BkF	22,2
BaP	23,2
DahA	24,8

As curvas de calibração foram obtidas com concentrações da solução mista de HPA de 10, 20, 50, 100, 150 e 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. A Tabela 8 mostra as curvas de calibração e seus respectivos coeficientes de correlação, que variaram de 0,9974 a 0,9988.

Tabela 8: Curvas de calibração para os HPA, em solução mista, e seus respectivos coeficientes de correlação (r)

HPA	Curva	Coeficiente de correlação (r)
BaA	$y = 88538X - 1 \times 10^6$	0,9974
BbF	$y = 47238X - 563328$	0,9988
BkF	$y = 263357X - 2 \times 10^6$	0,9986
BaP	$y = 165532X - 2 \times 10^6$	0,9984
DahA	$y = 105265X - 895778$	0,9978

4.3 Estudo de remoção

A adsorção dos HPA empregando soluções individuais e mista nas biomassas e nos biocarvões foi avaliada através do estudo do tempo de contato.

A Figura 14 mostra o efeito do tempo de contato na adsorção dos HPA em estudo, separadamente, pelo BC e BBC. Para a adsorção em BC, os tempos de equilíbrio variaram de 90 a 150 minutos. Os valores de capacidade de adsorção, q_{ad} , e remoção (%) estão apresentados na Tabela 9. Para a adsorção em BBC, os tempos de equilíbrio variaram de 60 a 150 minutos. Em ambos os casos a adsorção, em termos de remoção, seguiu a ordem: BaA>BbF>BkF>BaP>DahA.

Comparando-se as capacidades de adsorção e remoção dos HPA em BC e BBC (Tabela 9), não houve diferença significativa entre os valores encontrados, porém um menor tempo de equilíbrio foi alcançado para adsorção em BBC, que pode ser atribuído à maior área superficial após o processo de pirólise e/ou a presença de estruturas mais similares entre o adsorvente e o adsorvato.

Figura 14: Efeito do tempo de contato na adsorção dos HPA, individualmente, em (a) BC e (b) BBC (Condições: 50 mg de adsorvente, 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de HPA e 25°C)

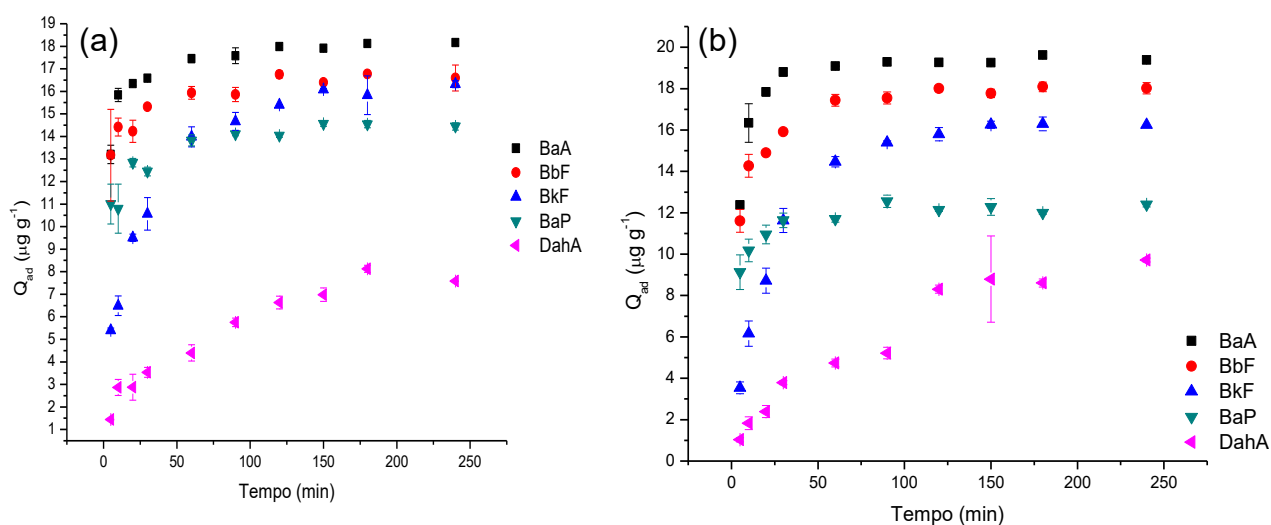


Tabela 9: Comparação entre os valores de tempo de equilíbrio, capacidade de adsorção e remoção dos HPA, individualmente, em BC e BBC.

HPA	BC			BBC		
	t_{eq}	q_{ad}	(%)remoção	t_{eq}	q_{ad}	(%)remoção
BaA	150	17,58	87,17	120	19,09	86,09
BbF	120	16,70	82,55	60	17,44	79,86
BkF	150	16,09	76,17	120	15,79	76,28
BaP	90	14,10	75,89	90	12,56	74,50
DahA	150	6,98	34,16	120	8,31	41,26

Para a adsorção por CL e BCL (Figura 15), houve um aumento, para a maioria dos HPA estudados, tanto na quantidade adsorvida quanto no tempo de equilíbrio, que variaram de 120 a 180 minutos em CL e 60 a 150 minutos em BCL (Tabela 10). Praticamente a mesma ordem de adsorção em termos de remoção pelo CL e BCL foi verificada: BaA>BbF>BkF~BaP>DahA.

Figura 15: Efeito do tempo de contato na adsorção dos HPA, individualmente, em (a) CL e (b) BCL (Condições: 50 mg de adsorvente, 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de HPA e 25°C)

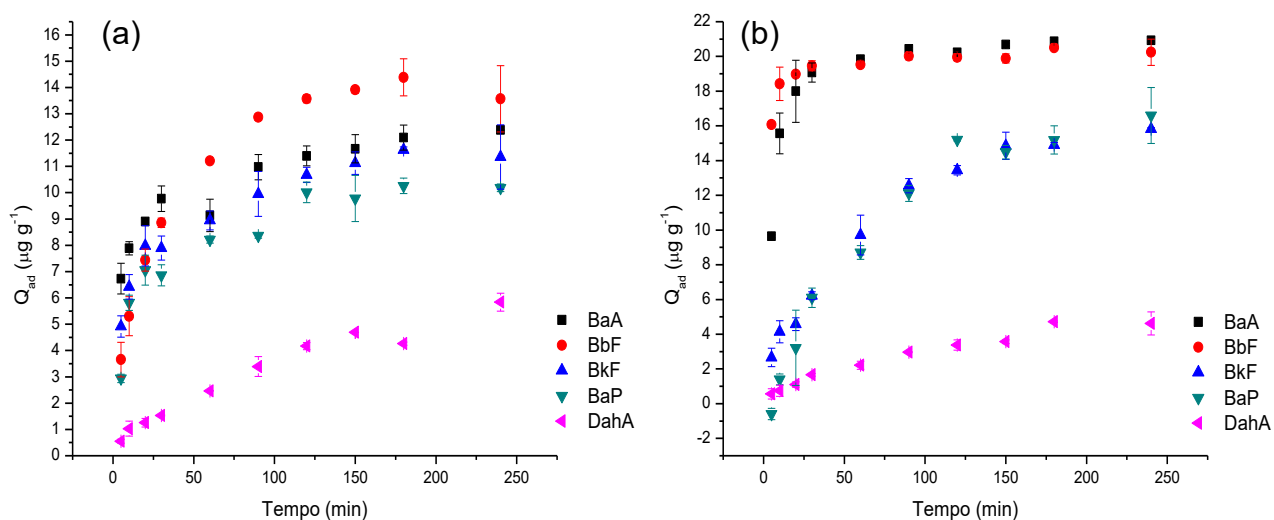


Tabela 10: Comparação entre os valores de tempo de equilíbrio, capacidade de adsorção e remoção dos HPA, individualmente, em CL e BCL

HPA	CL			BCL		
	t_{eq}	q_{ad}	(%) _{remoção}	t_{eq}	q_{ad}	(%) _{remoção}
BaA	180	12,09	63,61	90	20,44	88,19
BbF	150	13,91	56,34	60	19,52	81,31
BkF	150	11,12	53,37	150	14,49	72,59
BaP	120	10,01	50,37	120	15,20	74,01
DahA	150	4,69	22,63	180	4,72	22,73

Levando em consideração que os compostos estudados são encontrados juntos no ambiente, existe a possibilidade de concorrência entre eles pelos sítios de adsorção [37]. Portanto, uma solução mista de HPA foi preparada e o estudo de adsorção foi realizado nas mesmas condições experimentais da adsorção dos HPA individualmente.

As Figuras 16 e 17 mostram que não ocorreram mudanças significativas na quantidade adsorvida da maioria dos HPA estudados, podendo-se concluir que os mesmos não competem pelos sítios ativos do adsorvente, e sugerindo, ainda, uma adsorção cooperativa, como já relatado na literatura [85], onde a adsorção ocorre em multicamadas e parte do princípio de que a primeira camada é a interação única entre adsorvato-adsorvente e uma segunda camada com a interação adsorvato-adsorvente e adsorvato-adsorvato ocorre.

Com relação ao tempo de equilíbrio (Tabelas 11 e 12), um aumento no mesmo foi observado. A presença de uma quantidade maior de analitos no meio pode ter sido responsável por um aumento no tempo de equilíbrio. O tempo de equilíbrio estabelecido para a análise da solução mista foi de 180 minutos em todos os adsorventes.

Considerando então a remoção desses compostos, a adsorção encontrada para todos os adsorventes em estudo seguiu a mesma ordem: BaA~BbF>BkF~BaP>DahA, a mesma observada nos ensaios individuais.

Figura 16: Efeito do tempo de contato na adsorção dos HPAs, em solução mista, em (a) BC e (b) BBC (Condições: 50 mg de adsorvente, 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada HPA e 25°C)

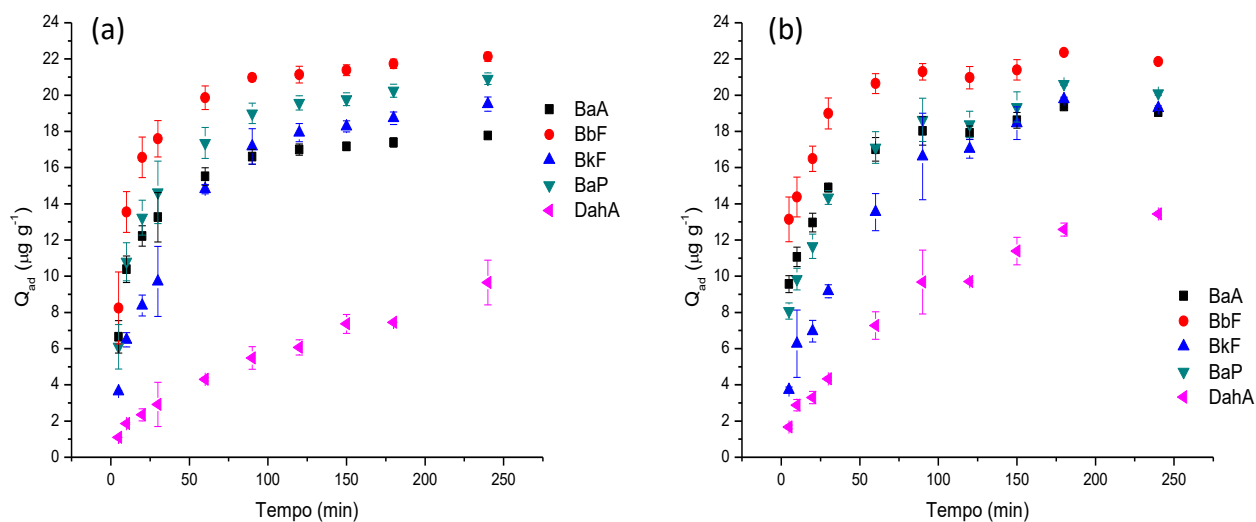


Tabela 11: Comparação entre os valores de tempo de equilíbrio, capacidade de adsorção e remoção dos HPAs, em solução mista, em BC e BBC

HPA	BC			BBC		
	t_{eq}	q_{ad}	(%)remoção	t_{eq}	q_{ad}	(%)remoção
BaA	120	17,00	81,74	150	18,61	82,93
BbF	120	21,14	83,43	150	21,40	83,02
BkF	120	17,93	79,74	150	18,54	80,70
BaP	90	19,57	79,64	150	19,35	79,54
DahA	150	7,37	30,33	180	12,58	47,04

Figura 17: Efeito do tempo de contato na adsorção dos HPAs, em solução mista, em (a) CL e (b) BCL (Condições: 50 mg de adsorvente, 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada HPA e 25°C)

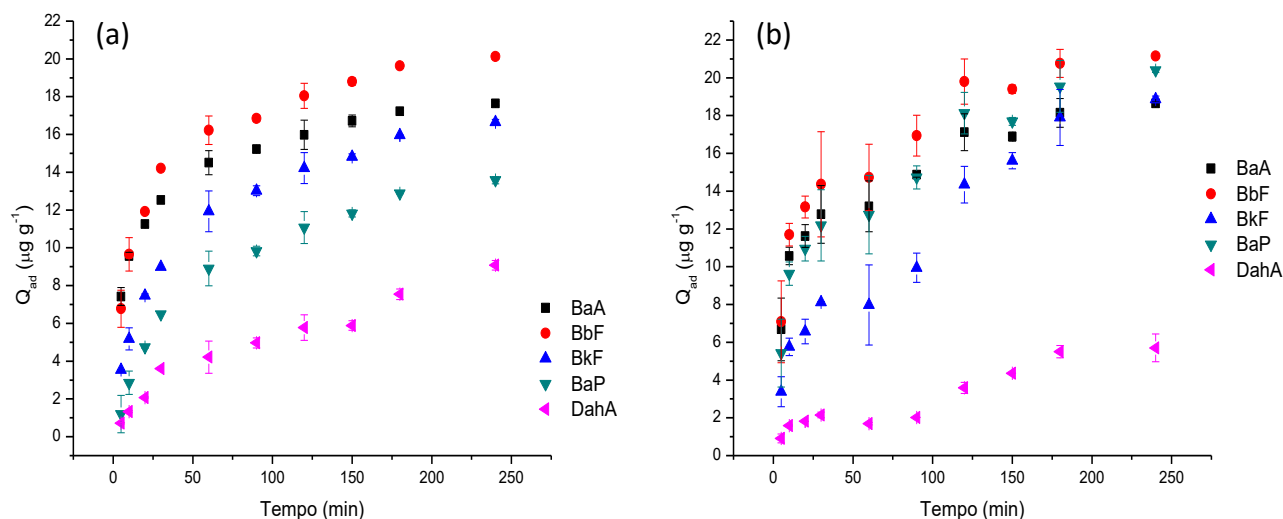


Tabela 12: Comparação entre os valores de tempo de equilíbrio, capacidade de adsorção e remoção dos HPAs, em solução mista, em CL e BCL

HPA	CL			BCL		
	t_{eq}	q_{ad}	(%) _{remoção}	t_{eq}	q_{ad}	(%) _{remoção}
BaA	180	17,22	74,25	180	18,14	81,67
BbF	180	19,63	72,22	180	20,76	84,02
BkF	180	15,97	62,04	180	17,90	77,18
BaP	180	12,88	61,36	180	19,54	78,21
DahA	180	7,54	24,20	180	5,51	23,84

Comparando-se os adsorventes estudados, uma boa remoção foi encontrado para o bagaço de coco ainda *in natura*, sendo um adsorvente em potencial quando comparado a seu biocarvão, uma vez que não ocorreu nenhum tipo de gasto energético para seu uso como adsorvente. Para a casca de laranja, um menor valor de remoção foi encontrado, no entanto, a pirólise desse material ocasionou uma melhora na capacidade adsorviva do mesmo.

É importante, ainda, destacar que as biomassas *in natura* não sofreram nenhum tipo de tratamento prévio, e são, portanto, uma boa alternativa para remediação de águas, quando comparadas a seus respectivos biocarvões.

Uma maior área superficial promove uma melhor adsorção, no entanto, outros fatores devem ser levados em consideração no processo de adsorção,

por exemplo, o índice de polaridade e de aromaticidade [48]. É importante ressaltar, também, que na adsorção de HPA, o processo se dá não só pela atração das moléculas pelos sólidos, mas também porque a solução pode rejeitá-las [86].

Chen *et al.*, 2011, [48] avaliaram a adsorção de HPA utilizando resíduos de plantas e verificaram que a adsorção aumenta com a diminuição da polaridade e com o aumento da aromaticidade dos resíduos. Garcia *et al.*, 2004, [87] desenvolveram estudos sobre a influência da composição química na superfície de carvões ativados para adsorção de HPA e concluíram que essas moléculas podem interagir com a superfície do carvão através de mecanismos que envolvem a interação das regiões ricas em elétrons do adsorvente com os elétrons dos compostos aromáticos (interação $\pi - \pi$), sendo favorecida pelo comportamento químico similar entre a superfície do adsorvente e o adsorvato. Como mostrado pela análise elementar (ver Tabela 4), os adsorventes com maior índice de aromaticidade, BC, BBC e BCL, removeram mais os HPA.

No entanto, a adsorção de HPA em superfícies com baixa similaridade estrutural, fortalece a hipótese que essas moléculas são adsorvidas não só pela forte interação adsorvente-adsorvato [86]. Segundo a teoria do efeito hidrofóbico, substâncias não polares tendem a aglutinar-se em conjunto em vez de se distribuir na água, porque isso permite que essas moléculas tenham o mínimo de contato com a água. Quando um hidrófobo penetra no meio aquoso as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água são quebradas e quando novas ligações são formadas, uma estrutura do tipo gaiola é formada ao redor do hidrófobo. Entretanto, quando interações hidrofóbicas são formadas na estrutura gaiola mais moléculas de água ficam livres ocorrendo um aumento na entropia do sistema. Moléculas com maior número de carbonos e de cadeias mais lineares produzem interações hidrofóbicas mais fortes e se estabilizam na solução [88].

A fração de lignina de polímeros naturais tem sido identificada como o fator determinante na adsorção de compostos não polares [53, 89]. Segundo Crisafully *et al.*, 2008, [53] o teor de lignina no bagaço do coco é de aproximadamente 35 a 45%, enquanto que de acordo com Ververis *et al.*, 2007, [90] o teor desse composto na casca da laranja é baixo, aproximadamente 2%.

De acordo com esses dados, é possível inferir que o maior teor de lignina no bagaço de coco foi responsável pela maior adsorção dos HPA nesse adsorvente, quando comparado a adsorção no bagaço de laranja. Por ser composta de cadeias aromáticas e, portanto, possuírem maior estabilidade, a lignina não se decompõe a baixas temperaturas, como mostrado na análise termogravimétrica. O maior teor desse componente no BC pode ter sido responsável pela conservação da estrutura após a pirólise, não causando grande diferença na capacidade adsorptiva entre o BC e o BBC. Já na adsorção com CL, o baixo teor de lignina resultou numa menor quantidade adsorvida, mas após o procedimento de pirólise, com a provável decomposição térmica da hemicelulose e celulose e formação de grupos apolares, uma pequena melhora na capacidade adsorptiva foi observada. A adsorção em CL, mesmo com baixo teor de lignina, fortalece a hipótese de que a adsorção não é regida apenas por interação de grupos semelhantes ($\pi - \pi$), mas também porque as moléculas podem ser rejeitadas da solução. Levando em consideração esse efeito na solução, as moléculas maiores como o DahA formam interações hidrofóbicas mais fortes e tendem a se estabilizar na solução, enquanto que as menores, como o BaA, formam interações hidrofóbicas mais fracas e tendem a adsorver, seguindo a ordem de adsorção: BaA>BbF~BbF~BaP>DahA, a mesma encontrada experimentalmente.

4.3.1 Modelos cinéticos

Os dados de adsorção da solução mista de HPA pelos adsorventes em estudo foram avaliados pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Para determinar as constantes de velocidade e o equilíbrio de adsorção pode-se plotar um gráfico linear de $\log (q_e - q_t)$ versus t [30] (Figura 18 e 19), conforme descrito na Equação 6. O modelo de pseudo-primeira ordem assume que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos de sólido [91].

Figura 18: Modelo de pseudo-primeira ordem para adsorção da solução mista de HPA em (a) BC e (b) BBC

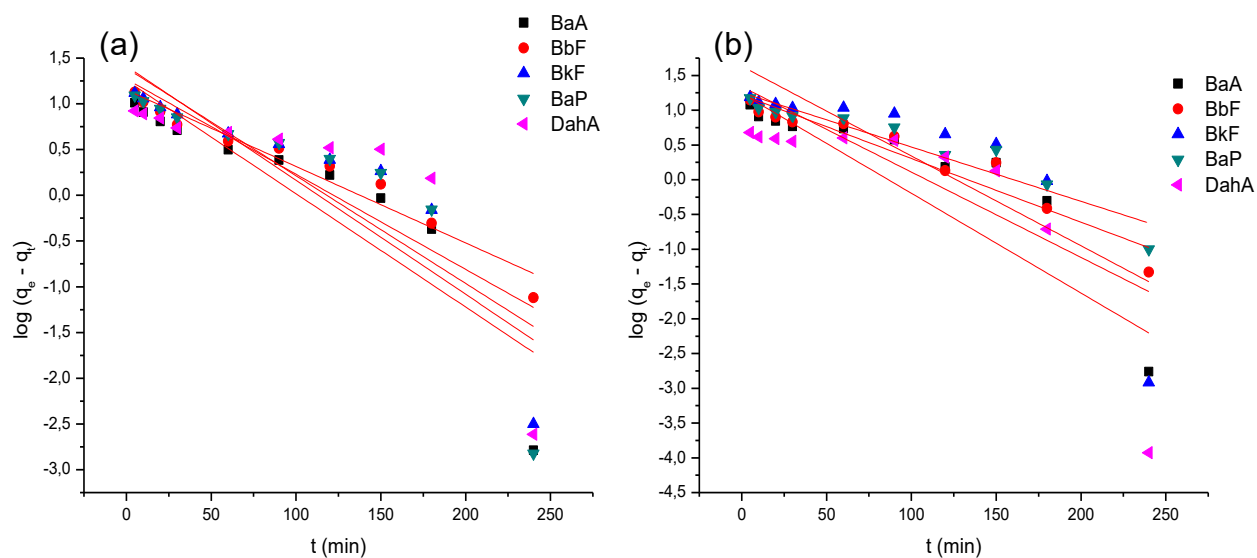
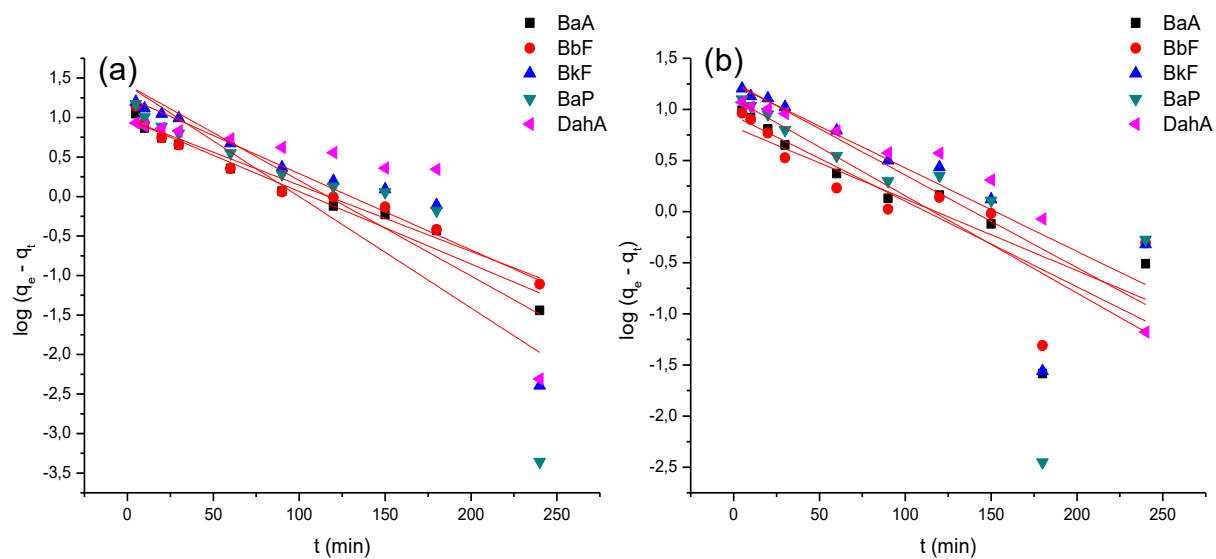


Figura 19: Modelo de pseudo-primeira ordem para adsorção da solução mista de HPA em (a) CL e (b) BCL



Os dados cinéticos foram avaliados pelo modelo de pseudo-segunda ordem (Figura 20 e 21), onde a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio [91].

As constantes de velocidade de pseudo-segunda ordem podem ser determinadas traçando um gráfico de t/q_t versus t , [30], conforme descrito na Equação 8.

Figura 21: Modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção da solução mista de HPA em (a) BC e (b) BBC

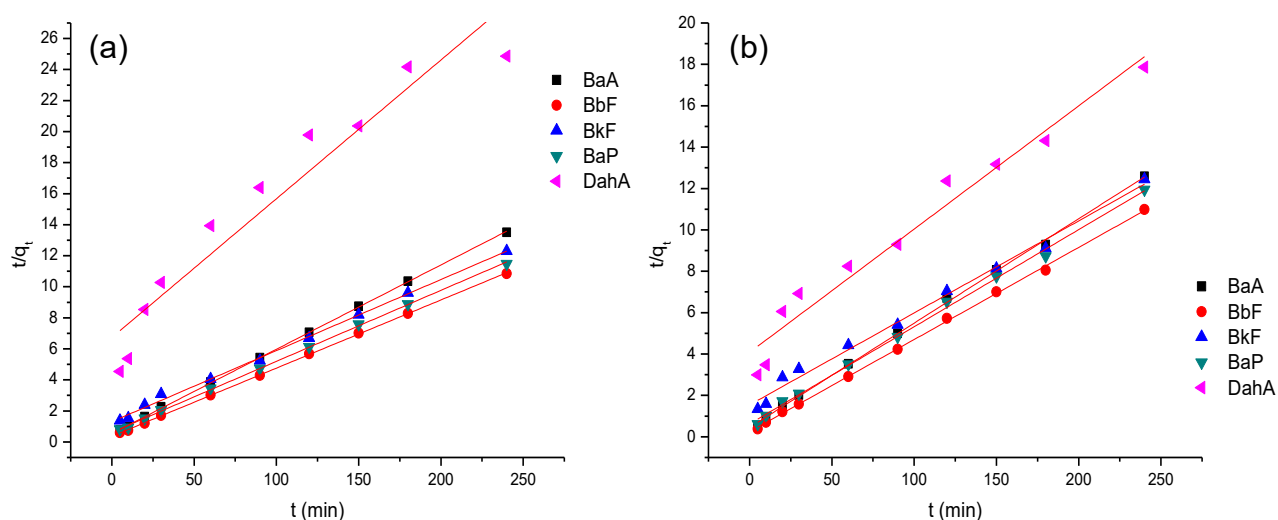
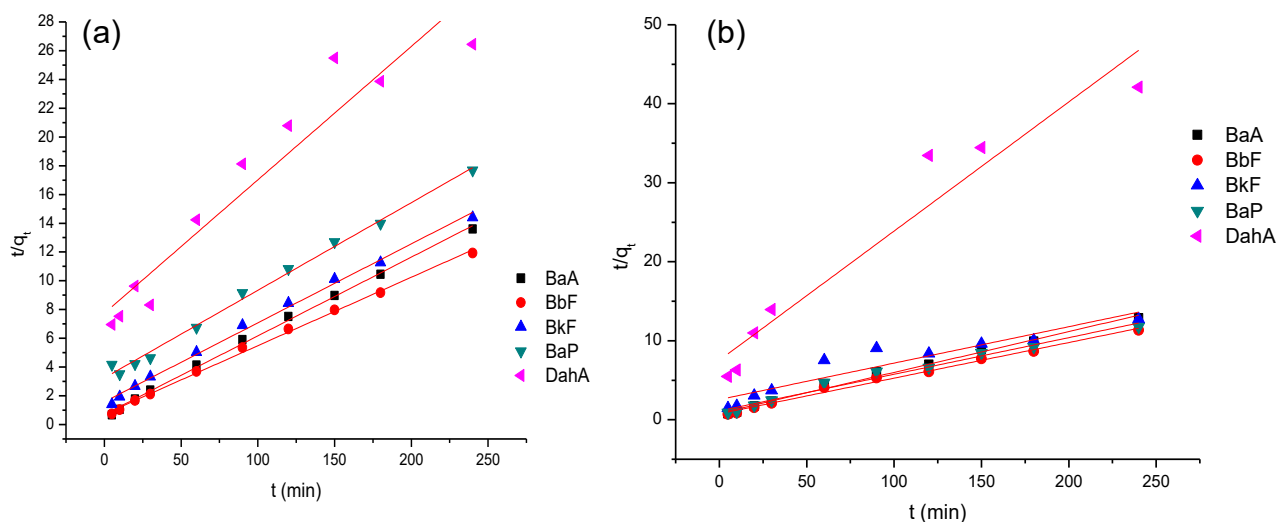


Figura 20: Modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção da solução mista de HPA em (a) CL e (b) BCL



As discrepâncias entre os valores obtidos e do modelo linear calculado, bem como os menores valores de coeficiente de correlação (Tabela 13 e 14), para o modelo de pseudo-primeira ordem, mostram que a adsorção pode ser melhor explicada pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Tabela 13: Comparação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a adsorção dos HPA no BC, BBC, CL e BCL

Pseudo-Primeira Ordem								
HPA	BC				BBC			
	q_{exp}	q_{calc}	k_1	r^2	q_{exp}	q_{calc}	k_1	r^2
BaA	17,00	9,57	0,021	0,9627	18,61	8,70	0,019	0,7036
BbF	21,14	9,56	0,019	0,9638	21,40	6,72	0,016	0,6565
BkF	17,93	25,87	0,028	0,8198	18,54	18,31	0,021	0,6793
BaP	19,57	25,68	0,032	0,7233	19,35	12,80	0,022	0,4775
DahA	7,37	18,04	0,022	0,5979	12,58	17,54	0,019	0,8789

Pseudo-Primeira Ordem								
HPA	CL				BCL			
	q_{exp}	q_{calc}	k_1	r^2	q_{exp}	q_{calc}	k_1	r^2
BaA	12,09	18,02	0,029	0,7728	18,14	21,84	0,028	0,7366
BbF	13,91	14,16	0,019	0,9496	20,76	16,66	0,021	0,9133
BkF	11,12	24,58	0,027	0,7550	17,90	43,02	0,030	0,6585
BaP	10,01	25,80	0,029	0,7178	19,54	17,91	0,018	0,8926
DahA	4,69	18,66	0,024	0,5786	5,51	17,42	0,033	0,6162

Tabela 14: Comparação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para a adsorção dos HPA no BC, BBC, CL e BCL

Pseudo-Segunda Ordem								
HPA	BC				BBC			
	q_{exp}	q_{calc}	k_2	r^2	q_{exp}	q_{calc}	k_2	r^2
BaA	17,00	18,40	5,507E-03	0,9997	18,61	19,82	5,690E-03	0,9989
BbF	21,14	22,76	5,327E-03	0,9998	21,40	22,46	8,024E-03	0,9992
BkF	17,93	21,83	1,609E-03	0,9970	18,54	22,49	1,284E-03	0,9900
BaP	19,57	21,84	3,405E-03	0,9994	19,35	21,30	3,531E-03	0,9974
DahA	7,37	11,18	1,189E-03	0,9167	12,58	16,79	8,699E-04	0,9615

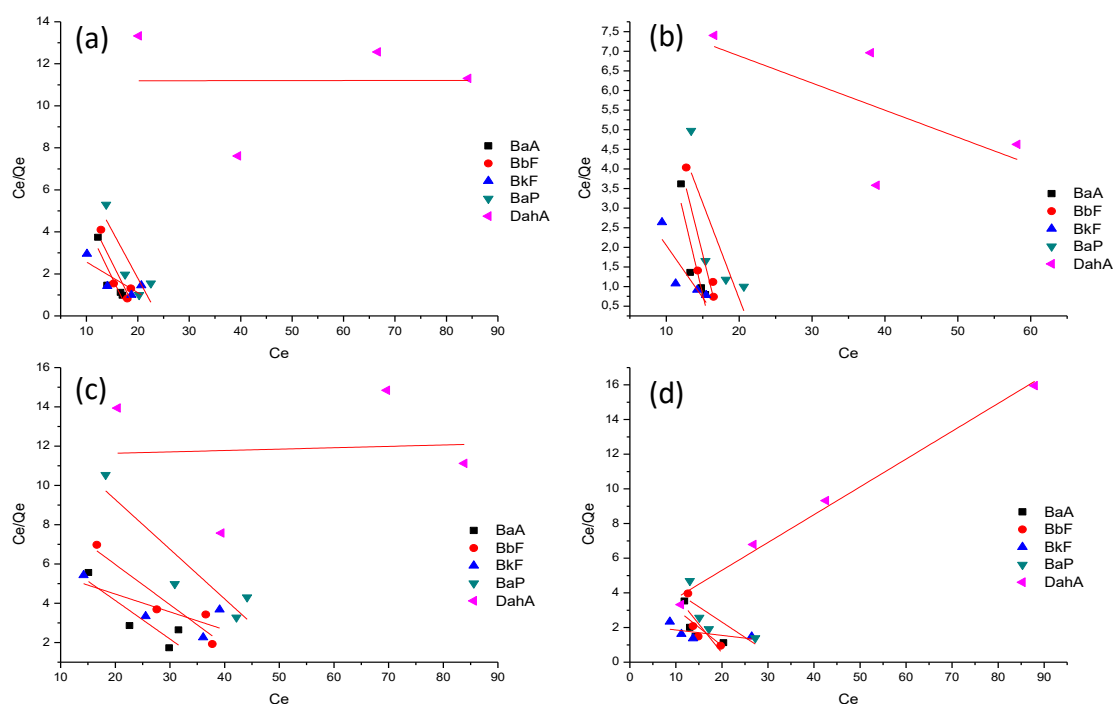
Pseudo-Segunda Ordem								
HPA	CL				BCL			
	q_{exp}	q_{calc}	k_2	r^2	q_{exp}	q_{calc}	k_2	r^2
BaA	12,09	18,26	4,334E-03	0,9976	18,14	19,35	3,217E-03	0,9909
BbF	13,91	21,01	3,126E-03	0,9972	20,76	22,17	2,696E-03	0,9906
BkF	11,12	18,22	1,899E-03	0,9952	17,90	21,67	8,347E-04	0,8749
BaP	10,01	16,41	1,145E-03	0,9936	19,54	21,56	1,929E-03	0,9796
DahA	4,69	10,78	1,112E-03	0,9088	5,51	19,35	3,217E-03	0,9909

4.3.2 Modelos de adsorção

No intuito de entender o processo de adsorção ocorrido nesses sistema, os dados obtidos na adsorção com solução mista foram interpretados pelos modelos de isothermas de adsorção de Langmuir e Freundlich. Segundo Zelentsov *et al.*, 2012 [31] e Febrianto *et al.*, 2009 [30], esses são os modelos mais utilizados para interpretação dos modelos de adsorção.

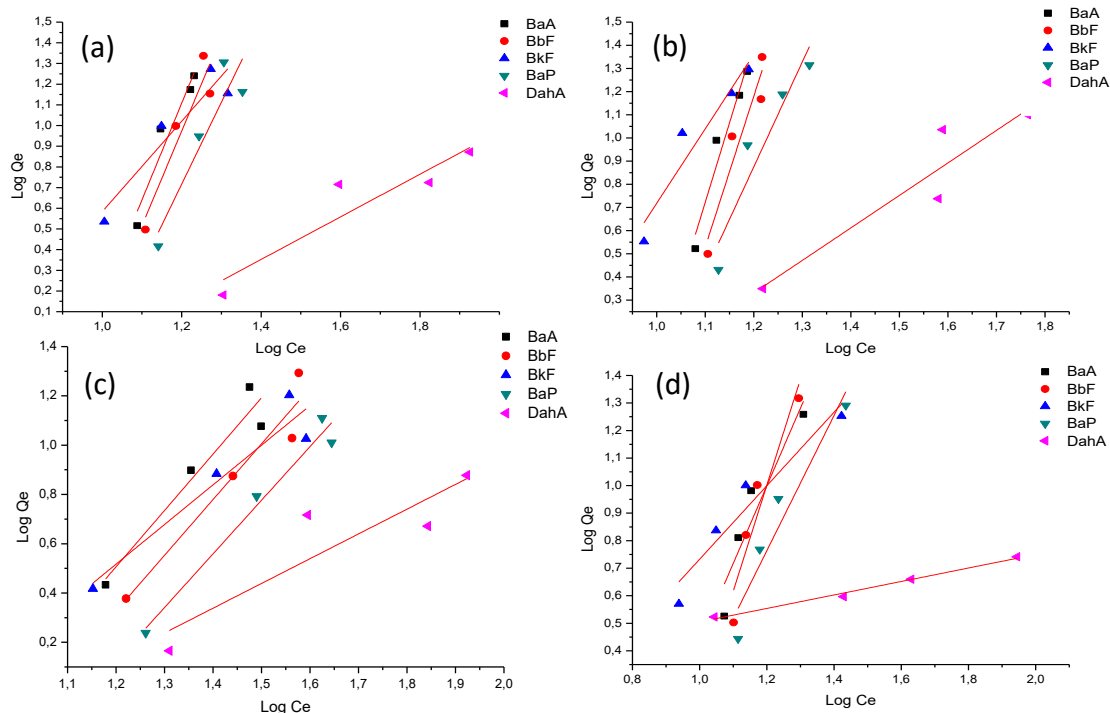
A isoterma de Langmuir tem como base três suposições: a adsorção é limitada a uma cobertura monocamada, todos os sítios de superfície são iguais e só pode acomodar um átomo adsorvido e a capacidade de uma molécula de ser adsorvida num dado local é independente da ocupação dos sítios vizinhos [30]. Como mostrado anteriormente na equação 2, a forma linearizada dessa isoterma assume que a razão da concentração no equilíbrio e da quantidade adsorvida no equilíbrio é diretamente proporcional à concentração no equilíbrio. Diante disso, os gráficos de C_e/q_e versus C_e foram construídos e estão apresentados na Figura 22.

Figura 22: Isoterma de adsorção de Langmuir para (a) BC, (b) BBC, (c) CL e (d) BCL



O modelo de Freundlich é uma equação empírica útil para descrever sistemas de adsorção de multicamadas com superfícies heterogêneas [30]. Os dados experimentais foram avaliados através da linearização do modelo, construindo-se um gráfico de $\log q_e$ versus $\log C_e$, apresentados na Figura 23.

Figura 23: Isoterma de adsorção de Freundlich para (a) BC, (b) BBC, (c) CL e (d) BCL



A partir da interpretação dos ajustes lineares dos dados experimentais, foi possível determinar K_L e $q_{m\max}$ para o modelo de Langmuir e K_f e n , constantes do sistema, para o modelo de Freundlich (Tabelas 15 e 16). Foi possível ainda, determinar o melhor ajuste do sistema ao modelo a partir do coeficiente de determinação, r^2 .

Tabela 15: Dados de adsorção do modelo de Langmuir para BC, BBC, CL e BCL

Langmuir						
HPA	BC			BBC		
	$q_{\text{máx}}$	K_L	r^2	$q_{\text{máx}}$	K_L	r^2
BaA	-1,98E+00	-5,37E-02	0,6807	-1,28E+00	-6,24E-02	0,7280
BbF	-2,04E+00	-4,96E-02	0,6854	-1,34E+00	-5,74E-02	0,7154
BkF	-6,85E+00	-3,62E-02	0,4901	-3,75E+00	-5,66E-02	0,5843
BaP	-2,21E+00	-4,17E-02	0,6416	-2,05E+00	-4,67E-02	0,5230
DahA	3,25E+03	2,75E-05	-0,5000	-1,44E+01	-8,38E-03	0,1146

Langmuir						
HPA	CL			BCL		
	$q_{\text{máx}}$	K_L	r^2	$q_{\text{máx}}$	K_L	r^2
BaA	-5,10E+00	-2,43E-02	0,7047	-4,71E+00	-4,09E-02	0,3667
BbF	-4,88E+00	-2,03E-02	0,8337	-3,02E+00	-4,62E-02	0,4371
BkF	-1,10E+01	-1,45E-02	0,4119	-3,20E+01	-1,44E-02	-0,0113
BaP	-3,96E+00	-1,76E-02	0,7886	-5,70E+00	-3,01E-02	0,3767
DahA	1,42E+02	6,12E-04	-0,4943	6,23E+00	7,67E-02	0,9882

Tabela 16: Dados de adsorção do modelo de Freundlich para BC, BBC, CL e BCL

Freundlich						
HPA	BC			BBC		
	K_f	N	r^2	K_f	N	r^2
BaA	3,13E-05	0,21	0,8987	1,51E-07	0,15	0,9260
BbF	3,06E-05	0,22	0,8237	2,30E-07	0,15	0,8743
BkF	2,51E-02	0,46	0,8375	3,18E-03	0,31	0,8797
BaP	9,20E-05	0,25	0,7960	2,75E-05	0,22	0,8544
DahA	8,15E-02	0,97	0,8061	4,44E-02	0,71	0,8219

Freundlich						
HPA	CL			BCL		
	K_f	N	r^2	K_f	N	r^2
BaA	5,79E-03	0,44	0,8965	4,12E-03	0,35	0,8345
BbF	4,10E-03	0,44	0,9082	2,41E-04	0,26	0,8627
BkF	3,86E-02	0,62	0,8726	2,50E-01	0,75	0,8971
BaP	3,25E-03	0,46	0,9603	6,55E-03	0,41	0,8857
DahA	8,54E-02	1,00	0,7232	1,82E+00	4,09	0,9852

Observa-se nas tabelas 15 e 16 um maior ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich, apresentando melhor correlação linear, onde o r^2 variou entre 0,7132 e 0,9852. É possível ainda afirmar, com base no modelo de Freundlich, que a adsorção ocorre em multicamadas com superfícies heterogêneas.

4.4 Estudo de dessorção

Para o estudo de dessorção, duas variáveis foram otimizadas: solvente de extração e tempo de extração. Os testes de otimização foram realizados com a dessorção em biocarvão de casca de laranja (BCL) e a melhor condição encontrada foi empregada na dessorção dos HPA nos demais adsorventes. Os solventes testados para extração foram hexano e acetato de etila, com tempo de extração fixado em 5 minutos. Os resultados estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Otimização do solvente de extração para dessorção dos HPA

Solvente	Dessorção (%)				
	BaA	BbF	BkF	BaA	DahA
(%) Hexano	16,2	18,5	11,1	22,1	26,1
(%) Acetato de etila	35,5	34,3	26,5	42,7	38,3

De acordo com os resultados acima, pode-se concluir que o acetato de etila foi o melhor solvente de extração no tempo estudado. Apesar de uma maior interação ser esperada entre o hexano e os HPA adsorvidos, perdas desses analitos podem ter ocorrido durante o processo e uma menor recuperação foi encontrada. Além disso, por ser um solvente menos danoso ao meio ambiente, o acetato de etila foi escolhido para a extração dos HPA na otimização do tempo de extração e nos demais adsorventes.

Para a otimização do tempo de extração, foram testados os tempos de 1; 2,5 e 5 minutos no ultrassom. Os resultados obtidos estão plotados na Tabela 18.

Tabela 18: Otimização dos tempo de extração para dessorção dos HPA

Tempo (min)	Dessorção (%)				
	BaA	BbF	BkF	BaA	DahA
1	16,1	15,2	12,7	18,0	34,2
2,5	56,0	53,7	50,2	73,8	74,6
5	35,5	34,3	26,5	42,7	38,3

Foi possível observar que um tempo curto no ultrassom não foi efetivo na remoção dos HPA adsorvidos. No entanto, um aumento no tempo de extração

no ultrassom causou uma diminuição significativa na recuperação desses compostos. Diante desses resultados, o melhor tempo de extração foi de 2,5 minutos.

A partir daí, os testes de dessorção para os demais adsorventes seguiram com a escolha do acetato de etila como solvente e tempo de 2,5 minutos para extração no ultrassom. A Tabela 19 mostra a dessorção dos HPA nos demais adsorventes, utilizando as condições de extração otimizadas.

Tabela 19: Porcentagem de dessorção dos HPA nos adsorventes em estudo

Tempo (min)	Dessorção (%)				
	BaA	BbF	BkF	BaA	DahA
BC	69,11±5,66	60,21±2,12	62,93±3,96	72,32±9,40	67,38±5,67
BBC	50,04±3,29	43,09±5,92	40,62±6,57	52,18±9,91	43,14±7,21
CL	42,84±9,29	37,81±8,26	34,88±9,25	47,15±11,59	59,94±20,54
BCL	59,24±4,53	56,29±3,71	51,26±1,75	67,95±8,27	70,66±5,57

É possível notar, a partir dos dados acima, que para a maior parte dos adsorventes foi possível obter uma considerável dessorção dos HPA estudados, sendo que apenas para a casca de laranja não foi encontrada uma boa recuperação. Uma interação menos efetiva entre os HPA e a casca de laranja, deve ter ocasionado a perda desses compostos durante esse experimento e por isso, uma menor taxa de dessorção foi observada para a maioria dos HPA nesse adsorvente.

4.5 Reutilização dos adsorventes

Após filtragem e posterior dessorção, os adsorventes secos foram testados para um novo processo de adsorção. O ensaio de adsorção foi conduzido seguindo o procedimento descrito no item 3.6, onde o adsorvente em contato com a solução mista de HPA foi filtrado após o tempo de equilíbrio e injetado em sistema de cromatografia líquida de alta eficiência. Os valores de quantidade adsorvida ($\mu\text{g g}^{-1}$) e remoção (%) estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20: Quantidade adsorvida e remoção dos HPA com a reutilização dos adsorventes (2º ciclo)

Adsorvente	HPA				
	BaA	BbF	BkF	BaP	DahA
	q _{ad}	q _{ad}	q _{ad}	q _{ad}	q _{ad}
BC	17,70±0,86	20,92±0,31	17,03±1,32	18,06±1,12	6,38±0,90
BBC	16,63±0,53	20,26±0,26	14,74±1,44	16,46±0,77	2,89±0,69
CL	16,61±0,09	20,35±0,01	9,10±0,98	14,55±0,10	1,32±0,26
BCL	14,28±0,64	19,35±0,35	10,59±0,31	13,52±0,55	1,96±0,29
	(%)Remoção	(%)Remoção	(%)Remoção	(%)Remoção	(%)Remoção
BC	81,51±3,97	86,24±1,33	78,40±6,09	79,25±4,92	30,03±4,26
BBC	76,55±2,43	84,43±1,07	67,88±6,62	72,22±3,40	13,63±3,26
CL	76,48±0,41	84,82±0,06	41,89±4,49	63,85±0,44	6,22±1,24
BCL	65,73±2,95	80,63±1,45	48,74±1,45	59,34±2,41	9,24±1,35

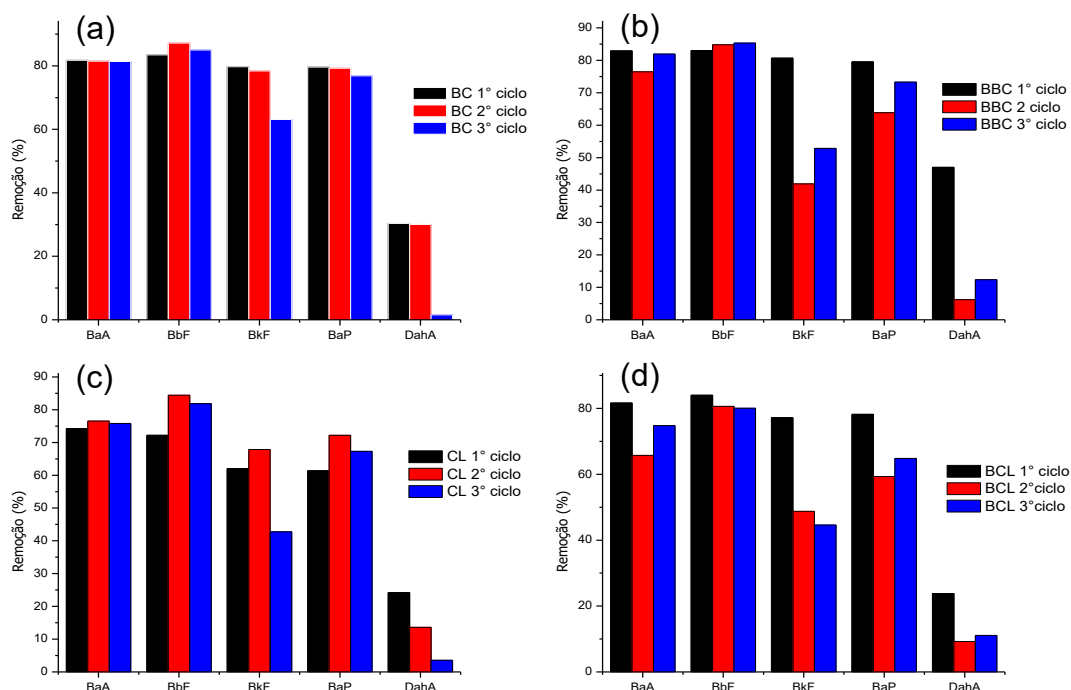
Após o segundo ciclo de adsorção os adsorventes foram recolhidos e submetidos à nova etapa de dessorção para reutilização em um terceiro ciclo. Os resultados obtidos nessa nova etapa estão apresentados na tabela 21.

Tabela 21: Quantidade adsorvida e remoção dos HPA com a reutilização dos adsorventes (3º ciclo)

Adsorvente	HPA				
	BaA	BbF	BkF	BaP	DahA
	q _{ad}	q _{ad}	q _{ad}	q _{ad}	q _{ad}
BC	16,29±0,04	17,05±0,01	13,23±0,14	16,16±0,04	0,22±0,25
BBC	16,40±0,16	17,12±0,01	11,08±0,14	15,41±0,22	2,45±1,48
CL	15,17±0,10	16,42±0,02	8,95±0,42	14,15±0,11	0,65±0,39
BCL	14,97±0,10	16,06±0,53	9,35±0,46	13,63±0,03	2,26±0,68
	(%)Remoção	(%)Remoção	(%)Remoção	(%)Remoção	(%)Remoção
BC	81,37±0,21	84,99±0,05	63,13±0,67	76,87±0,17	1,54±1,16
BBC	81,92±0,81	85,33±0,05	52,88±0,67	73,27±1,05	12,36±6,90
CL	75,81±0,50	81,87±0,08	42,73±2,00	67,29±0,53	3,56±1,84
BCL	74,77±0,52	80,07±2,65	44,61±2,20	64,85±0,13	11,06±3,18

A Figura 24 mostra a comparação do poder adsorativo dos adsorventes após os três ciclos, em termos de remoção.

Figura 24: Comparação da remoção dos HPA nos adsorventes após três ciclos de adsorção



Foi possível observar que no segundo ciclo de adsorção, os materiais estudados não perderam significativamente o poder de adsorção para a maioria dos HPA, sendo que para a adsorção em casca de laranja uma melhora foi observada para alguns deles.

O processo de dessorção, deve ter sido responsável pela limpeza e extração de compostos voláteis e solúveis nas biomassas, principalmente na casca de laranja, levando em consideração que nenhum tipo de tratamento prévio foi realizado antes do primeiro ciclo de adsorção, e com isso, uma melhora na capacidade adsorptiva foi observada. Já para a adsorção nos biocarvões, a etapa de pirólise deve ser responsável pela perda de compostos voláteis presentes na amostra e um produto mais limpo é obtido. Diante disso, nenhuma melhora na capacidade adsorptiva dos biocarvões foi observada após o processo de dessorção, constatando-se também uma redução significativa na adsorção do BkF, BaP e DahA já no segundo ciclo.

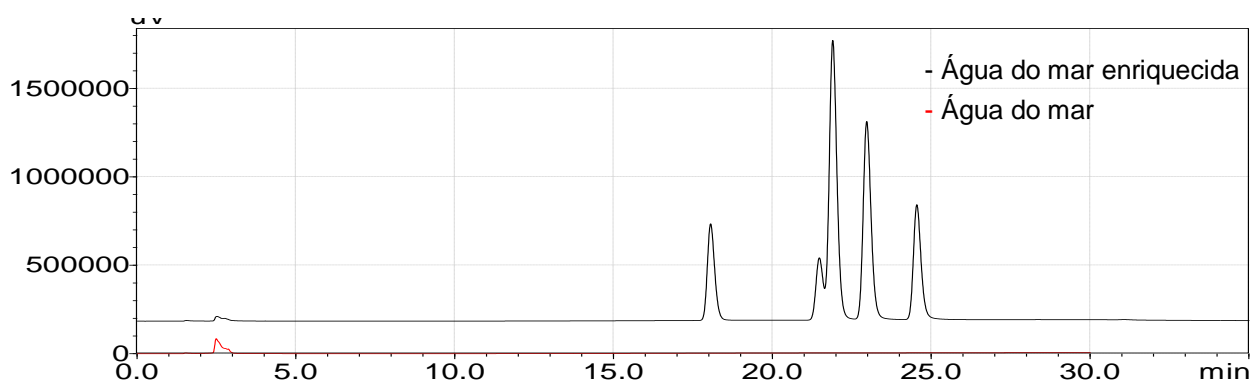
No terceiro ciclo de adsorção, tanto para as biomassas quanto para os biocarvões, ocorreu um decréscimo na remoção principalmente para o DahA,

enquanto que para os demais a capacidade adsortiva encontra-se acima de 40%, evidenciando a alta capacidade de regeneração dos materiais empregados. Consequentemente, destacando a viabilidade da utilização desses adsorventes na remediação dos HPA, principalmente para o bagaço de coco que apresentou capacidade adsortiva superior a 70% para a maioria dos HPAs após os três ciclos.

4.6 Aplicação em amostra real

As amostras de água coletadas no mar após derramamento de óleo apresentaram concentração dos HPA em estudo abaixo do limite de detecção. Para realização dos teste de remoção dos HPA com os adsorventes, a água foi enriquecida com a solução mista de HPA a uma concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada um deles. Os cromatogramas da água do mar antes e após o enriquecimento estão apresentados na Figura 25.

Figura 25: Cromatograma da água do mar antes e após enriquecimento com a solução mista de HPA



A remoção dos HPA utilizando os adsorventes foi avaliada nas mesmas condições dos experimentos utilizando os padrões e em duplicata. Foi determinada então a quantidade adsorvida e a remoção (%), que estão apresentadas na tabela 22.

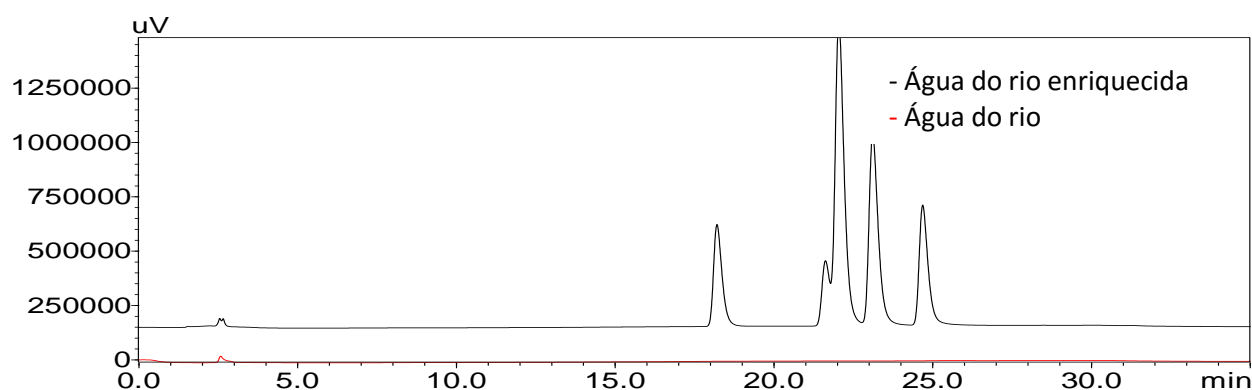
Tabela 22: Quantidade adsorvida e remoção dos HPA em amostra real enriquecida (água de mar)

Adsorvente	HPA				
	BaA	BbF	BkF	BaP	DahA
	q_{ad}	q_{ad}	q_{ad}	q_{ad}	q_{ad}
BC	15,86±0,05	19,72±0,36	12,94±0,51	17,37±0,19	1,67±0,11
BBC	17,01±0,02	20,32±0,01	18,12±0,10	19,89±0,06	17,87±0,34
CL	14,87±0,18	17,42±0,27	13,90±0,24	16,01±0,26	6,61±0,06
BCL	15,98±0,56	19,50±0,16	14,95±1,81	17,83±0,83	8,24±2,85
	(%)Remoção	(%)Remoção	(%)Remoção	(%)Remoção	(%)Remoção
BC	81,46±0,26	86,29±1,58	64,92±2,56	77,17±0,83	8,12±0,54
BBC	87,37±0,11	88,92±0,05	90,94±0,50	88,36±0,26	86,99±1,66
CL	76,36±0,90	76,20±1,20	69,75±1,20	71,12±1,17	32,18±0,31
BCL	82,08±2,86	85,32±0,71	75,03±9,08	79,23±3,69	40,12±13,87

Os resultados apresentados na Tabela 22, mostram a quantidade adsorvida dos HPA estudados, bem como a remoção (%). É possível inferir que a alta concentração de sais na amostra ocasionou um aumento na capacidade adsorptiva do adsorventes, decorrente, provavelmente, do aumento na força iônica do meio, o que facilita a migração desses analitos para o adsorvente (efeito *salting out*).

Após aplicação em água do mar, foi realizada também a aplicação em água doce. Uma amostra de água do Rio Poxim, em Sergipe, foi coletada e, como feito anteriormente, foi enriquecida com a solução mista de HPA a uma concentração de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada um deles. Os cromatogramas da água do rio antes e após o enriquecimento estão apresentados na Figura 26.

Figura 26: Cromatograma da água do rio antes e após enriquecimento com a solução mista de HPA



A remoção dos HPA utilizando os adsorventes foi avaliada nas mesmas condições dos experimentos com água do mar enriquecida. Foi determinada então a quantidade adsorvida e a remoção (Tabela 23).

Tabela 23: Quantidade adsorvida e remoção dos HPA em amostra real enriquecida (água de rio)

Adsorvente	HPA				
	BaA	BbF	BkF	BaP	DahA
	Q _{ad}	Q _{ad}	Q _{ad}	Q _{ad}	Q _{ad}
BC	18,39±0,05	18,78±0,21	18,75±0,17	18,61±0,21	6,47±0,38
BBC	18,79±0,02	19,59±0,01	19,52±0,13	19,59±0,03	15,51±1,57
CL	16,04±0,23	16,07±0,19	15,29±0,55	15,09±0,41	5,19±0,86
BCL	18,61±0,01	19,67±0,02	18,86±0,24	19,25±0,02	5,83±1,39
	(%)Remoção	(%)Remoção	(%)Remoção	(%)Remoção	(%)Remoção
BC	84,23±0,23	82,12±0,93	82,74±0,77	79,91±0,92	28,85±1,68
BBC	86,06±0,10	85,66±0,04	86,12±0,55	84,13±0,11	69,11±6,98
CL	73,49±1,04	70,28±0,84	67,45±2,43	64,81±1,76	23,11±3,81
BCL	85,27±0,06	86,02±0,08	83,24±1,04	82,66±0,07	25,96±6,21

Comparando a remoção dos HPA nas amostras de águas estudadas, é possível verificar que para o bagaço de coco ocorreu um aumento na adsorção do BkF e DahA e para o biocarvão, um decréscimo foi observado apenas para o DahA. Para os demais adsorventes, apenas o DahA apresentou diminuição na remoção.

Em ambas as aplicações foi possível observar o efeito da matriz na adsorção, bem como um pequeno aumento na adsorção dos HPA quando comparada à adsorção em água ultrapura. Além disso, a partir desses resultados, é possível concluir que os adsorventes em estudo se mostraram eficientes também com a adsorção em amostra real.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso das técnicas de espectrometria de infravermelho, área superficial, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, análise elementar e difração de raios X permitiram obter informações sobre a estrutura, grupos funcionais, composição e estabilidade das biomassas e seus respectivos biocarvões, bem como as mudanças ocorridas decorrentes do processo de pirólise.

Tanto as biomassas quanto os biocarvões mostraram-se eficientes na adsorção de HPA em água. Comparando-se os adsorventes, o bagaço de coco ainda *in natura* pode ser considerado um adsorvente em potencial quando comparado ao seu biocarvão, uma vez que nenhum tipo de gasto ocorreu para seu uso como adsorvente. O mecanismo mais provável de adsorção envolveu a interação π - π de grupos semelhantes entre o adsorvato e o adsorvente, onde deve-se considerar também as interações hidrofóbicas entre os HPA.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram testados no estudo de adsorção e o sistema melhor se adaptou ao de pseudo-segunda ordem. Entre os modelos de adsorção estudados, o sistema melhor se adaptou ao modelo de Freundlich.

A partir do estudo de dessorção foi possível remover os HPA da superfície dos adsorventes, onde foi possível também a sua reutilização sem grande redução na capacidade adsorptiva. O método proposto foi eficiente também na aplicação de remediação dos HPA em amostras reais.

Dessa forma, as amostras de biomassas e biocarvões foram eficientes na remediação de HPA em água e podem ser potenciais adsorventes para uso em águas contaminadas.

6. PROPOSTAS FUTURAS

Sintetizar um polímero condutor a base dos HPA obtidos na etapa de dessorção.

7. REFERÊNCIAS

- [1] Davies, E. G. R.; Simonovic, S. P. Global water resources modeling with an integrated model of the social–economic–environmental system. *Advances in Water Resources*. **2011**, 34, 684 – 700.
- [2] Tiburtius, E. R. L.; Zamora, P. P.; Leal, E. S. Contaminação de Águas por BTXS E Processos Utilizados na Remediação de Sítios Contaminados. *Química nova*. **2004**, 27, 441 - 446.
- [3] Hu, C.; He, M.; Chen, B.; Zhong, C.; Hu, B. Sorptive extraction using polydimethylsiloxane/metal–organicframework coated stir bars coupled with high performance liquidchromatography-fluorescence detection for the determination ofpolycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples. *Journal of Chromatography A*. **2014**, 1356, 45 – 53
- [4] Netto, A. D. P.; Moreira, J. C.; Dias, A. E. X. O.; Arbilla, G.; Ferreira, L. F. V.; Oliveira, A. S.; Barek, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. *Química Nova*. **2000**, 23, 765 – 773.
- [5] Cai, S. S.; Syage, J. A.; Hanold, K. A.; Balogh, M. P. Ultra Performance Liquid Chromatography-Atmospheric Pressure Photoionization-Tandem Mass Spectrometry for High-Sensitivity and High-Throughput Analysis of U.S. Environmental Protection Agency 16 Priority Pollutants Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. *Analytical Chemistry*. **2009**, 81, 2123 – 2128.
- [6] Yuan, M.; Tong, S.; Zhao, S.; Charles Q. Jia, C. Q. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water using petroleum coke-derived porous carbono. *Journal of Hazardous Materials*. **2010**, 181, 1115 – 1120.
- [7] ATSDR. Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Atlanta, Georgia. 1995.
- [8] Lourenço, E. S. O. Avaliação físico-química da remediação de solos contaminados por BTEX. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel. 2006.

- [9] Chen, B; Chen, Z. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere*. **2009**, 76, 127 – 133.
- [10] Bhattacharya, A.K.; Naiya, T.K.; Mandal, S.N.; Das, S.K. Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents. *Chemical Engineering Journal*. **2008**, 137, 529 – 541.
- [11] Tang, J.; Zhu, W.; Kookana, R.; Katamaya, A. Characteristic of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. **2013**, 116, 653 - 659.
- [12] Lehmann, J.; Joseph, S. Biochar for Environmental Management: An Introduction. Em: Biochar for Environmental Management: Science and Technology. USA, 2009.
- [13] Ahmad, M.; Rajapaksha, A. U.; Lim, J. E.; Zhang, M.; Bolan, N.; Mohan, D.; Vithanage, M.; Lee, S. S.; Ok, Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*. **2014**, 99, 19 – 33.
- [14] Douben, P. E. T. PAHs: An Ecotoxicological Perspective, *John Wiley & Sons*, 2003.
- [15] Burgess, R. M.; Ahrens, M. J.; Hickey, C. W. Geochemistry of PAHs in Aquatic Environments: Source, Persistence and Distribution. PAHs: Na Ecotoxicological Perspective, *John Wiley & Sons*, 2003.
- [16] Bartle, K. D. Analysis and occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in food. Food contaminants: sources and surveillance. Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 1991.
- [17] Lopes, W. A.; Andrade, J. B. Fontes, Formação, Reatividade e Quantificação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) na atmosfera. *Química Nova*. **1996**, 19, 497 – 516.

- [18] USEPA, Quality criteria for water. EPA 440/5-86-001. Environmental Protection Agency, Washington, DC. 1986.
- [19] Pandey, S. K.; Kim, K. H.; Brown, R. J. C. A review of techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air. *Trends in Analytical Chemistry*. **2011**, 30, 1716 – 1739.
- [20] Latimer, J. S.; Zheng, J. The Sources, Transport, and Fate of PAHs in the Marine Environment. PAHs: An Ecotoxicological Perspective, *John Wiley & Sons*, 2003.
- [21] Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Resolução N° 357 de 17 de Março de 2005. <http://www.mma.gov.br/>. Acesso em 04/05/2015.
- [22] Azevedo, D. A.; Gerchon, E.; Reis, E. O. Monitoring of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in water from Paraíba do Sul River, Brazil. *Journal of Brazilian Chemical Society*. **2004**, 15, 292 - 299.
- [23] Manoli, E., Samara, C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. *Trends in analytical chemistry*. **1999**, 18, 417 – 428.
- [24] Jurgensen, A.; Inman Jr, E. L.; Winefordner, J. D. Comprehensive Analytical Figures Of Merit For Fluorimetry Of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. *Analytica Chimica Acta*. **1981**, 131, 187 - 194.
- [25] Gómez, A. B.; Rubio, S.; Bendito, D. P. Determination of priority carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater and surface water by coacervative extraction and liquid chromatography–fluorimetry. *Journal of Chromatography A*. **2008**, 1203, 168 – 176.
- [26] Namasivayam, C.; Kavitha, D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and Pigments*. **2002**, 54, 47 – 58.
- [26] Witt, G. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*. **1995**, 31, 237 - 248.

- [27] Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications. França, 1999.
- [28] Inglezakis, V. J.; Pouloupoulos, S. G. Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications. Elsevier, Oxford, 2006.
- [29] Lyubchik, S.; Lyubchik, A.; Lygina, O.; Lyubchik S.; Fonseca, I. Comparison of the Thermodynamic Parameters Estimation for the Adsorption Process of the Metals from Liquid Phase on Activated Carbons. Thermodynamics – Interaction Studies – Solids, Liquids and Gases, 2011.
- [30] Febrianto, J.; Kosasih, A. N.; Sunarso, J.; Ju, Y-H.; Indraswati, N.; Ismadji, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*. **2009**, 162, 616 – 645.
- [31] Zelentsov, V.; Datsko, T.; Dvornikova, E. Adsorption Models For Treatment Of Experimental Data On Removal Fluorine From Water By Oxihydroxides of Aluminum. *Romai Journal*. **2012**, 8, 209 – 215.
- [32] Qiu, H.; Lv, L.; Pan, B.; Zhang, Q.; Zhang, W.; Zhang, Q. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A*. **2009**, 10, 716 - 724.
- [33] McKendry, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*. **2002**, 83, 37 – 46.
- [34] Rutherford, D. W.; Wershaw, R. L.; Rostad, C. E.; Kelly, C. N. Effect of formation conditions on biochars: Compositional and structural properties of cellulose, lignin, and pine biochars. *Biomass and Energy*. **2012**, 46, 693 - 701.
- [35] Santos, E. G.; Alsina, O. L. S.; Silva, F. L. H. Desempenho de Biomassas na Adsorção de Hidrocarbonetos Leves em Efluentes Aquosos. *Química Nova*. **2007**, 30, 327 - 331.
- [36] Mimura, A. M. S.; Vieira, T. V. A.; Martelli P. B.; Gorgulho, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . *Química Nova*. **2010**, 33, 1279 – 1284.

- [37] Costa, A.S.; Romão, L.P.C.; Araújo, B.R.; Lucas, S.C.O.; Maciel, S.T.A.; Wisniewski Jr. A.; Alexandre, M.R. Environmental strategies to remove volatile aromatic fractions (BTEX) from petroleum industry wastewater using biomass. *Bioresource Technology*. **2012**, 105, 31 – 39.
- [38] Sousa, F. W.; Moreira, S. A.; Oliveira, A. G.; Cavalcante, R. M.; Nascimento, R. F.; Rosa, M. F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. *Química nova*. **2007**, 30, 1153 – 1157.
- [39] Annadurai, G.; Juang, R. S.; Lee, D. J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. *Water Science and Technology*. **2002**, 47, 185 – 190.
- [40] Food and Agriculture Organization Of The United Nations (FAO). Annual Statistics 2013.
- [41] MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. <http://www.agricultura.gov.br/> - Acesso em 04/05/2015.
- [42] IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e estatística. <http://www.ibge.gov.br/home/> - Acesso em 04/05/2015.
- [43] Chon, R.; Chon, A. L. Subprodutos del procesado de las frutas. Em: *Procesado de Frutas*. Zaragoza: Acribia, 1997.
- [44] Biswas, B. K.; Inoue, J. I.; Inoue, K.; Ghimire, K. N.; Harada, H.; Ohto, K.; Kawakita, H. Adsorptive removal of As(V) and As(III) from water by a Zr(IV)-loaded orange waste gel. *Journal of Hazardous Materials*. **2008**, 154, 1066 – 1074.
- [45] Li, X.; Tang, Y.; Cao, X.; Lu, D.; Luo, F.; Shao, W. Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel. *Colloids and Surfaces A: Physicochem and Engineering Aspects*. **2008**, 317, 512 – 521.

- [46] Arami, M.; Limaee, N.Y.; Mahmoodi, N.M.; Tabrizi, N.S. Removal of dyes from colored textile waste water by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2005**, 288, 371 – 376.
- [47] Ardejani, F.D.; Badii, K.; Limaee, N.Y.; Mahmoodi, N.M.; Arami, M.; Shafaei, S.Z.; Mirhabibi, A.R. Numerical modeling and laboratory studies on the removal of Direct Red23 and Direct Red80 dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent. *Dyes Pigments*. **2007**, 73, 178 – 185.
- [48] Chen, B.; Yuan, M.; Liua, H. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution using plant residue materials as a biosorbent. *Journal of Hazardous Materials*. **2011**, 188, 436 – 442.
- [49] Martins, C. R.; Júnior, L. A. J. Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional: panorama 2010. Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2011.
- [50] Rosa, M. F.; Bezerra, F. C.; Correia, D.; Santos, F. J. S.; Abreu, F. A. P.; Furtado, A. A. L.; Brígido, A. K. L.; Norões, E. R. V. Utilização da casca de coco como substrato agrícola. Embrapa Agroindústria Tropical, 2002.
- [51] Okafor, P. C.; Okon1, P. U.; Daniel1, E. F.; Ebenso, E. E. Adsorption Capacity of Coconut (*Cocos nucifera* L.) Shell for Lead, Copper, Cadmium and Arsenic from Aqueous Solutions. *International Journal of Electrochemical Science*. **2012**, 7, 12354 – 12369.
- [52] Hameed, B.H.; Mahmoud, D.K.; Ahmad, A.L. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. *Journal of Hazardous Materials*. **2008**, 158, 65 – 72.
- [53] Crisafully, R.; Milhome, M. A. L.; Cavalcante, R. M.; Silveira, E. R.; Keukeleire, D.; Nascimento, R. F. Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. *Bioresource Technology*. **2008**, 99, 4515 – 4519
- [54] Lima, A. C. A.; Nascimento, R. F.; Sousa, F. F.; Filho, J. M.; Oliveira, A. C. Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of

anions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. **2012**, 185 – 186, 274 – 284.

[55] Sureshkumar, M.V.; Namasivayam, C. Adsorption behavior of Direct Red 12B and Rhodamine B from water onto surfactant-modified coconut coir pith. *Colloids and Surfaces A: Physicochem and Engineering Aspects*. **2008**, 317, 277 – 283.

[56] Cunha, G. C.; Santos, M. C.; Araújo, B. R.; Jesus, J. H. F.; Santos, L. O.; Santos, J. M.; Wisniewski Jr, A.; Romão, L. P. C. Performance of Agroindustrial Wastes for Removal of Disinfection By-products From Water. *Water Air Soil Pollut*. **2015**, 226, 426 – 439.

[57] IBI – International Biochar Initiative. <http://www.biochar-international.org/> - Acesso em 04/05/2015

[58] Kim, K. H.; Kim, J. Y.; Cho, T. S.; Choi, J. W. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresource Technology*. **2012**, 118, 158 – 162.

[59] Mohan, D.; Sarswat, A.; Ok, Y. S.; Pittman Jr, C. U. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. *Bioresource Technology*. **2014**, 160, 191 – 202.

[60] Hameed, B. H.; Khaiary, M.I. E. Kinetics and equilibrium studies of malachite green adsorption on rice straw-derived char. *Journal of Hazardous Materials*. **2008**, 153, 701 – 708.

[61] Qiu, Y.; Zheng, Z.; Zhou, Z.; Sheng, G. D. Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar. *Bioresource Technology*. **2009**, 100, 5348 – 5351.

[62] Liu, W. J.; Zeng, F. X.; Jiang, H.; Zhang, X. S. Preparation of high adsorption capacity bio-chars from waste biomass. *Bioresource Technology*. **2011**, 102, 8247 – 8252.

- [63] Chen, X.; Chen, G.; Chen, L.; Chen, Y.; Lehmann, J.; McBride, M. B.; Hay, A. G. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource Technology*. **2011**, 102, 8877 – 8884.
- [64] Tong, X.; Li, J.; Yuan, J.; Xu, R. Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws. *Chemical Engineering Journal*. **2011**, 172, 828 – 834.
- [65] Kołodynska, D.; Wnetrzak, R.; Leahy, J. J.; Hayes, M. H. B.; Kwapinski, W.; Hubicki, Z. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chemical Engineering Journal*. **2012**, 197, 295 – 305.
- [66] Oleszczuk, P.; Hale, S. E.; Lehmann, J.; Cornelissen, G. Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge. *Bioresource Technology*. **2012**, 111, 84 – 91.
- [67] Costa, J. A. S.; Garcia, A. C. F. S.; Santos, D. O.; Sarmiento, V. H. V.; Porto, A. L. M.; Mesquita, M. E. Romão, L. P. C. A New Functionalized MCM-41 Mesoporous Material for Use in Environmental Applications. *Journal Of The Brazilian Chemical Society*. **2014**, 25, 197 - 207.
- [68] <http://g1.globo.com/se/sergipe/noticia/2015/05/ibama-multa-petrobras-em-r-25-milhoes-por-derramamento-de-oleo.html> - Acesso em 04/01/2016.
- [69] Stuart, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals And Applications. Wiley, Australia, 2004.
- [70] Fagerlund, G. Determination Of Specific Surface By The Bet Method. *Matieriaux Et Constructions*, **1973**, 6, 239 – 245.
- [71] Li, W.; Yang, K.; Peng, J.; Zhang, L.; Guo, S.; Xia, H. Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. *Industrial Crops and Products*. **2008**, 28, 190 – 198.

- [72] Santos, L. J. C.; Berrier, J.; Grimaldi, M.; Castro, S. S. Utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Para o Reconhecimento de Revestimentos Argilosos. *Boletim Paranaense de Geociências*, Editora UFPR, 35 - 43, 2003.
- [73] Ionashiro, M. *Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial*. São Paulo, SP: Giz Editorial, 2004.
- [74] Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*. **2007**, 86, 1781 – 1788.
- [75] Chen, W-H.; Kuo, P-C. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. *Energy*. **2010**, 35, 2580 - 2586.
- [76] Maia, C. M. B. F.; Lima, R. M.; Guiotoku, M. Efeito da temperatura final de carbonização nas propriedades físico-químicas do biocarvão da fibra do coco. Comunicado técnico, Embrapa, Paraná, 2013.
- [77] Xu, Y.; Chen, B. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*. **2013**, 146, 485 – 493.
- [78] Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Overton, T. L.; Rourke, J. P.; Weller, M. T.; Armstrong, F. A. *Inorganic Chemistry*. Bookman, 2006.
- [79] Raveendran, K.; Ganesh, A.; Khilart, K. C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. *Fuel*. **1995**, 74, 1812 - 1822.
- [80] Al-Wabel, M. I.; Al-Omran, A.; El-Naggar, A. H.; Nadeem, M.; Usman, A. R. A. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresource Technology*. **2013**, 131, 374 - 379.

- [81] Gaskin, J.W., Steiner, C., Harris, K., Das, K.C., Bibens, B., 2008. Effect of lowtemperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*. **2008**, 51, 2061 – 2069.
- [82] Wang, Y.; Hu, Y.; Zhao, X.; Wang, S.; Xing, G. Comparisons of Biochar Properties from Wood Material and Crop Residues at Different Temperatures and Residence Times. *Energy fuels*. **2013**, 27, 5890 – 5899
- [83] Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S. Fundamentos de Cromatografia. Campinas, SP. Editora da Unicamp, 2006.
- [84] ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003. www.anvisa.gov.br. Acesso em 24/05/2015.
- [85] Liu, S. Cooperative adsorption on solid surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2015**, 450, 224 – 238.
- [86] Awoyemi, A. Understanding The Adsorption Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons From Aqueous Phase Onto Activated Carbon. Dissertação de Mestrado. University of Toronto, 2011.
- [87] García, T.; Murillo, R.; Cazorla-Amoros, D.; Mastral , A. M.; Linares-Solano, A. Role of the activated carbon surface chemistry in the adsorption of phenanthrene. *Carbon*. **2004**, 42, 1683 – 1689.
- [88] Atkins, P.; Paula, J. Physical Chemistry for the Life Sciences. W. H. Freeman and Company. 2006
- [89] Mackay, A.A., Gschwend, P.M. Sorption of monoaromatic hydrocarbons to wood. *Environmental Science & Technology*. **2000**, 34, 839 – 845.
- [90] Ververis, C.; Georgiou, K.; Danielidis, D.; Hatzinikolaou, D.G.; Santas, P.; Santas, R.; Corleti, V. Cellulose, hemicelluloses, lignin and ash content of some organic materials and their suitability for use as paper pulp supplements. *Bioresource Technology*. **2007**, 98, 296 – 301

[91] Carvalho, T. E. M.; Fungaro, D. A.; Izidoro, J. C. Adsorção do Corante Reativo Laranja 16 de Soluções Aquosas por Zeólita Sintética. *Química Nova*. **2010**, 33, 358 – 363.